SÉRIE A, N° 1010.
N° D'ORDRE : 1034.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(Mention Sciences)

PAR

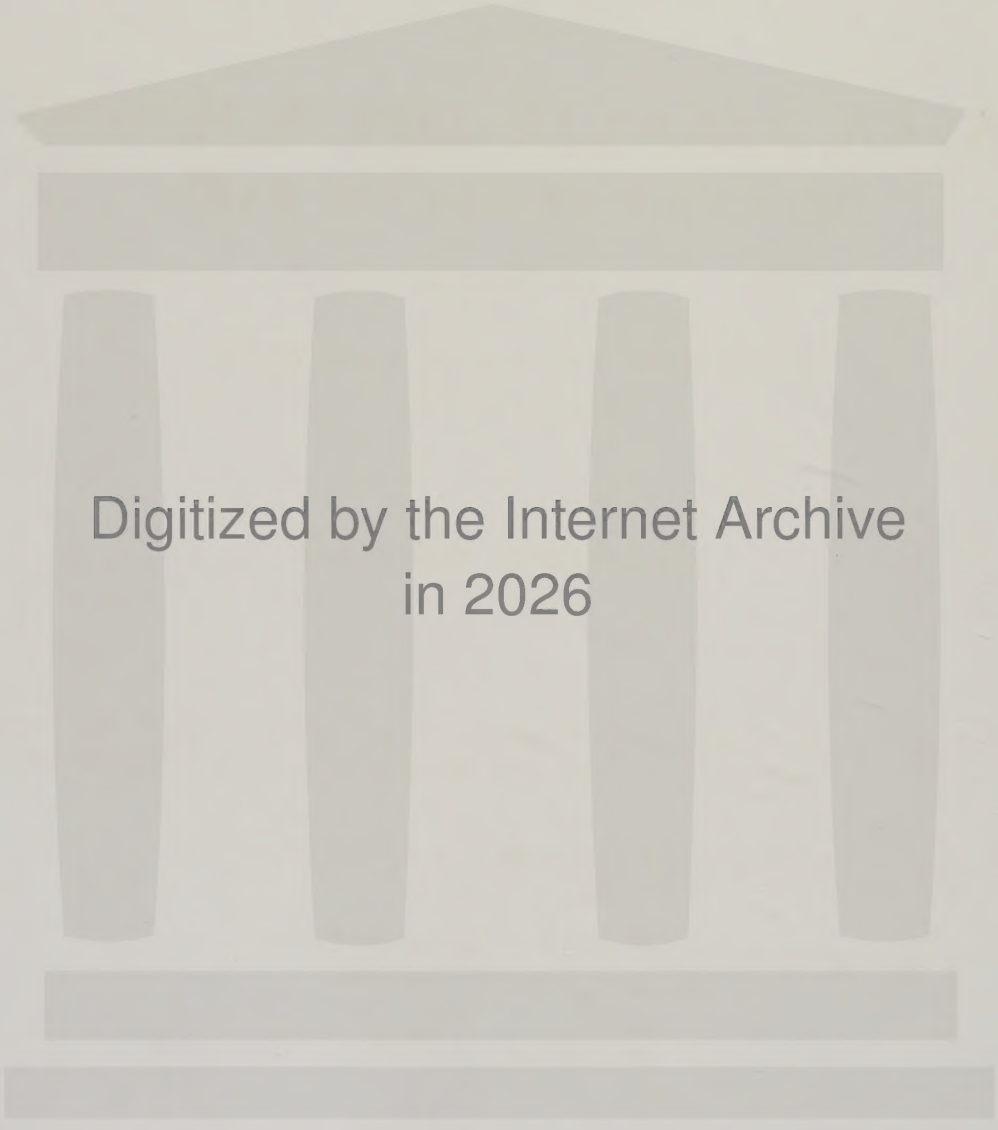
JEAN-PIERRE LAVALLÉE

1re *THESE.* — CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MODIFICATION DU CAOUTCHOUC NATUREL PAR DIVERS THIOLS ET THIOACIDES.

2e *THESE.* — PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 4 avril 1962 devant la Commission d'examen :

MM. CHAMPETIER, *Président.*
MAGAT, WILLEMART, *Examinateurs.*


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538117_0018

Série A, N° 1010.
N° d'ordre : 1034.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(Mention Sciences)

PAR

JEAN-PIERRE LAVALLÉE

1re *THESE.* — CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MODIFICATION DU CAOUTCHOUC NATUREL PAR DIVERS THIOLS ET THIOACIDES.

2e *THESE.* — PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 4 avril 1962 devant la Commission d'examen :

MM. CHAMPETIER, *Président.*
MAGAT, WILLEMART, *Examinateurs.*

R. GESCH. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallog.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) et Sédimentologie (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et Diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J.-P. MATHIEU	T	Physique (Optique).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Technique aéronautique).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Technique mathématique de la physique.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
BRUN	T	Mécanique théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégat.).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
COTTE	T	Physique (Electricité).
J.-E. DUBOIS	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).

A. Michel	T	Chimie minérale (Orsay).
Olmer	T	Energétique générale.
Rouault	T	Electricité (Orsay).
Gauthier	T	Mécanique appliquée.
Barchewitz	T	Chimie physique.
Brossel	T	Physique atomique.
Buser	T	Physiologie comparée.
Camus	T	Physiologie végétale (B.M. P.V.).
Castaing	T	Physique (Orsay).
Curien	T	Minéralogie et Cristallog.
Moyse	T	Physiologie végétale (Orsay).
Noirot	T	Evolution des êtres organiques.
Pannetier	T	Chimie générale (Orsay).
Possompes	T	Zoologie.
Pullmann	T	Chimie théorique.
Teillac	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
Tonnelat	T	Biologie physico-chimique.
Ville	T	Econométrie.
Willemart	T	Chimie (P.C.B.).
Dode	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Recherches physiques.
Guinochet	T	Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle Josien	T	Chimie (S.P.C.N.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Electronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique (Orsay).
Delange	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques générales (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
G. Lucas	T	Géologie.
Allard	T	Chimie physique.
Berthelot	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
Bricart	T	Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme Albe-Fessard	T	Psychophysiologie.
Friedel	T	Physique des solides (Orsay).
M. Julia		Chimie organique.
Lender	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des radioéléments.
Mlle Quintin	T	Electrochimie.
Monod	T	Chimie du métabolisme.
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
de Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiologie végétale (B.M. P.V.) (Orsay).
Guérin	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).
M. Chatelet	T	Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
L. Michel		Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Bergerard	T	Zoologie (Orsay).
Bertein	T	Electronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme Couture	T	Thermodynamique et Mécanique physique.
Ehlenberger	T	Géologie appliquée sur le terrain.
Franc		Biologie animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Physiologie générale.
Acher		Chimie biologique (Orsay).
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont		Biologie animale (S.P.C.N.).
Blamont	T	Géophysique (Ionosphère).
Bourreau		Botanique.
D. Curie		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga		Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller	T	Physiologie végétale.
Tortrat	T	Calcul des probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.)
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appl. à la chim. théor. et à la phys. nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biol. végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat	T	Méc. analytique et Méc. céleste.
Mlle Veil		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécan. phys. et expérim.
Lacombe	T	Métallur. des métaux nucl.
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Mathématiques (M. P. C.) (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie phys. et Géol. dynamique.
Comolet	T	Mécanique des fluides.
Corabœuf		Physiologie animale.
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale (P.C.B.).
J. Jullien		Chimie (P.C.B.).
Malgrange	T	Tech. math. de la phys.
Olivier		Antropologie.
Nozeran		Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre		Physique (E.N.S.) (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay).
Kahane	T	Mathématiques (Orsay).
Samuel	T	Mathémat. (E.N.S. féminines).
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.
Secrétaire Général		R. Poullain

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION 1

EXAMEN DES TRAVAUX ANTERIEURS 2

C H A P I T R E I

PREPARATION DES CAOUTCHOUCS MODIFIES

A - COMBINAISON DE QUELQUES THIOLS ALIPHATIQUES AU CAOUTCHOUC NATUREL

1. Etude de la β mercapto éthylamine 8
2. Etude de l'éthyl mercaptan 18
3. Etude du chlorhydrate de β mercapto éthylamine 18

B - COMBINAISON DE QUELQUES THIOLS AROMATIQUES AU CAOUTCHOUC NATUREL

1. Etude du para amino thiophénol 19
2. Etude de fixation du thiophénol 20
3. Etude de fixation du benzyl mercaptan 21
4. Combinaison de la β mercapto éthyl phényl amine 21
5. Conclusion partielle 23

C - COMBINAISON DU THIOGLYCEROL AU CAOUTCHOUC NATUREL 25

D - COMBINAISON DE THIOACIDES ET ACIDE-MERCAPTANS

1. Fixation de l'acide thioacétique 27
2. Etude de l'acide thiobenzoïque 28
3. Etude de l'acide thioglycolique et du thioglycolate d'hydrazine 31
4. Etude de fixation de l'acide thiomalique . 33
5. Conclusion 34

Pages

C H A P I T R E I I

EXAMEN DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DES CAOUTCHOUCS THIOLS

1. Etude technologique 35

2. Etude de résistance au gonflement 37

3. Examen de la résistance à la cristallisation 38

ANALYSE DES RESULTATS 44

CONCLUSIONS 48

ANNEXE 50

BIBLIOGRAPHIE 53

A mes Parents,

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de l'Institut Français du Caoutchouc sous la direction de Monsieur le Professeur Champetier ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude. Mes sentiments de reconnaissance iront aussi à Messieurs les Professeurs Magat et Willemart pour la bienveillance qu'ils m'ont témoignée.

La Société des Produits Chimiques et de Synthèse de Bezons a bien voulu me faire bénéficier de son aide autant matérielle que morale, qu'on me permette d'adresser en particulier à son Directeur Scientifique, Monsieur Passedouet, mes sentiments de gratitude pour la confiance et l'appui qu'il m'a accordés.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à Monsieur J. Le Bras, Inspecteur Général Scientifique, ainsi qu'à Monsieur R. Hublin, Directeur du Centre de Recherches, pour l'assistance et les conseils précieux que j'ai trouvés auprès d'eux.

Je tiens également à exprimer ma respectueuse gratitude et mes vifs remerciements à Mademoiselle Boucher qui dirige l'Ecole d'Enseignement Technique à l'Institut Français du Caoutchouc.

Je suis particulièrement heureux d'exprimer ma gratitude à Monsieur Chéritat, Chef du Service de Chimie Organique, ainsi qu'à Messieurs Chasset et Curchod, Ingénieurs du Centre de Recherches, pour le concours qu'ils m'ont apporté si courtoisement.

Je dois aussi présenter mes remerciements à l'ensemble du personnel de l'Institut Français du Caoutchouc pour leurs sympathiques encouragements et leur amicale assistance.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur le Professeur Pinazzi, Conseiller Permanent à l'Institut Français du Caoutchouc qui voulu bien suivre mes efforts et me conseiller avec la plus grande bienveillance.

I N T R O D U C T I O N

Plusieurs auteurs tels Holmberg, Cunneen et Ritter ont essayé de modifier le caoutchouc par divers thiols et thioacides. Ils ont obtenu des résultats différents selon la structure des corps utilisés. Il nous a paru intéressant de reprendre cette question à la fois sur le plan spéculatif et sur le plan pratique.

Sur le plan spéculatif, nous avons essayé de classer les produits selon leur réactivité en fonction de leur structure.

Sur le plan pratique, nous avons considéré que la réactivité particulière du groupement SH pouvait être mise à profit pour obtenir des caoutchoucs diversement modifiés. En effet, si la substance réactive contient outre le groupement SH d'autres fonctions comme les amines, les alcools, etc... on peut obtenir, dans des conditions intéressantes, des élastomères modifiés doués de hautes réactivités. Ce sont ces considérations qui nous ont fait choisir en premier lieu comme substance d'étude la β mercaptoéthylamine.

Nous avons tout d'abord précisé les conditions de réactivité de ce composé, puis d'autres produits ont été combinés au caoutchouc naturel par le même processus.

Il était intéressant d'étudier les propriétés technologiques de ces nouveaux élastomères. Une étude a donc été effectuée sur les caoutchoucs les plus modifiés : les caoutchoucs à l'acide thiobenzoïque et à la β mercaptoéthylamine.

En outre, Cunneen et Ritter ont montré que les thiols et thioacides conféraient aux élastomères modifiés une résistance à la cristallisation remarquable. Nous avons donc essayé de mettre en évidence une propriété similaire de la β mercaptoéthylamine.

EXAMEN DES TRAVAUX ANTERIEURS

Différents auteurs ont étudié la fixation de thiols et de thioacides sur les oléfines simples. Les résultats obtenus ont ensuite permis de généraliser cette réaction à des polyènes macromoléculaires.

1. Réaction des thiols avec les oléfines

En 1905 Posner (1) décrit la réaction de thiols avec certains hydrocarbures insaturés. Par catalyse acide (acides sulfurique et acétique) et à la température ambiante, il fixe le thiophénol et le benzylmercaptan sur une série d'oléfines. En présence de peroxyde, il constate que l'acide thioglycolique, le thiophénol et l'isopentane thiol réagissent facilement avec le cyclohexène et le méthyl-1 cyclohexène. Dans ce cas, Posner montre que l'addition s'effectue sur la double liaison de l'oléfine, inversement à la règle de Markownikoff (effet Kharasch). L'hydrogène se fixe sur le carbone le plus substitué et le reste -S-R sur le carbone le moins substitué suivant le schéma :

$$>C = CH + HSR \longrightarrow >CH - \underset{\displaystyle SR}{\underset{|}{CH}} -$$

On constate généralement que les oléfines simples (terpinène, sylvestrène, stilbène) réagissent moins facilement que les hydrocarbures à doubles liaisons conjuguées. Asworth et Burkhardt (2) confirment les travaux de Posner et mettent en évidence l'action catalytique de la lumière et l'effet inhibiteur de certaines substances (pipéridine) (3). Ipatieff et ses collaborateurs (4) étudient la réaction du thiophénol et de l'éthane thiol avec le propylène, l'isobutylène, le triméthyléthylène et l'isopropyléthylène entre 100° et 150°C. En présence de catalyseurs acides, ils constatent que l'addition s'effectue suivant la règle de Markownikoff et, en absence d'acide, inversement à cette règle.

Kharasch, Reid et Mayo (5) étudient la réaction radicalaire initiée par les peroxydes. Ils montrent qu'elle est partiellement inhibée par des accepteurs de radicaux libres tels que l'hydroquinone.

L'acide thioglycolique, le thiophénol et l'isopentane thiol sont les mercaptans les plus étudiés. Malgré sa non-miscibilité au cyclohexène, au méthyl-1 cyclohexène et au dihydromyrcène, l'acide thioglycolique réagit vigoureusement à température ambiante avec ces produits ; la réaction est exothermique.

Cependant, si les oléfines sont fraîchement distillées dans une atmosphère d'azote, la combinaison est très faible. Au contraire, en présence d'une petite quantité d'endoperoxyde d' α terpinène, l'acide thioglycolique réagit facilement. La fixation se fait alors avec un rendement voisin de la théorie.

Cunneen (6) effectue également des réactions sous irradiation ultraviolette et à température ambiante. Il montre, dans ces conditions, que le thiophénol réagit plus facilement avec le cyclohexène que l'isopentane thiol.

Mayo et Walling (7) proposent aussi pour cette addition, un mécanisme de radicaux libres. D'après ces auteurs, les réactivités relatives des thiols et des oléfines sont les suivantes :

- acide thioglycolique $>$ thiophénol $>$ isopentane thiol

- cyclohexène $>$ méthyl-1 cyclohexène $>$ dihydromyrcène $>$ squalène.

La réactivité remarquable des thiols avec les oléfines simples a suscité, chez différents auteurs, l'idée de transposer cette étude à des polyènes plus complexes, en particulier aux caoutchoucs naturel et synthétiques.

Posner, Gunnar, Axberg et Holmberg (8), Hoag et Erchwald (9), Kharasch, Reid et Mayo (10), Jones et Reid (11) et enfin Cunneen (6) ont particulièrement étudié cette réaction dans le cas des hauts polymères. Holmberg (8) fixe de l'acide thioglycolique sur le polyisoprène naturel en immergeant ce dernier dans le mercaptan. Il opère également avec du caoutchouc en solution (12).

Kholthoff et ses collaborateurs (13) et Marvel (14) étudient la réaction des mercaptans aliphatiques avec les polymères du butadiène et ses copolymères sous forme de latex. Ils montrent que les thiols se fixent plus facilement sur les doubles liaisons conjuguées, probablement en bout de chaîne, que sur les doubles liaisons non conjuguées.

Serniuk, Barres et Swaney (15) étudient la réaction de mercaptans avec le caoutchouc naturel, le polyisoprène 1-4 cis de synthèse, le polybutadiène et les copolymères : butadiène-acrylonitrile, butadiène-styrolène, butadiène-α méthyl para méthyl styrolène. Ils effectuent les réactions en solution dans le benzène. Les mercaptans sont ajoutés à la température ambiante et en présence de l'oxygène atmosphérique. Dans le cas des copolymères, la réaction est effectuée en émulsion (latex). Les copolymères de synthèse présentent une réactivité supérieure à celle du caoutchouc naturel. Par exemple, dans les mêmes conditions, on fixe 47 % d'acide thioglycolique sur le copolymère butadiène-styrolène et seulement 19 % sur du caoutchouc naturel. Récemment, Pierson (16) étudie la fixation de mercaptans simples sur les caoutchoucs synthétiques en phase latex et en absence d'oxygène. Il opère en présence d'azodiisobutyronitrile, entre 30° et 60°C. Les produits obtenus dans ces conditions ("Adduct Rubbers") présentent des propriétés différentes suivant le taux de mercaptan fixé. Leur principal intérêt réside dans leur excellente tenue au froid. Leur résistance à l'oxygène et aux solvants est comparable à celle du néoprène. Par contre, leurs propriétés technologiques sont généralement plus faibles que celles du caoutchcuc naturel.

2. Réaction des thioacides avec les oléfines

Comme pour les thiols, la première étude de fixation des thioacides fut effectuée sur des oléfines simples : cyclohexène, méthyl-1 cyclohexène, dihydromyrcène et squalène. On constate une réactivité plus élevée que dans le cas des thiols R-S-H. On considère généralement que la présence du groupe carbonyle en α facilite la dissociation de la liaison SH. L'addition sur une double liaison s'effectue suivant le schéma :

$$\rangle C = CH + R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - SH \longrightarrow \rangle CH - \underset{|}{CH} - S - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R$$

L'orientation de la fixation initiée par des radicaux libres suit également l'effet Kharasch. Cette réaction a été surtout étudiée avec l'acide thioacétique. Holmberg (17) en donne le premier exemple en préparant, à température ambiante, le produit d'addition de l'acide thioacétique sur le styrolène avec un bon rendement :

$$C_6H_5 - CH = CH_2 + CH_3\,CO\,SH \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_3 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; S \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3 - C = O \end{array}$$

Ipatieff et Friedmann (18) fixent ce même réactif sur le propylène, l'isobutylène, l'isopropyléthylène et le triméthyl éthylène à différentes températures. D'après ces auteurs, le propylène a une réactivité pratiquement nulle. En revanche, les autres oléfines donnent des composés d'addition avec de hauts rendements. Sjöberg (19) étudie la réaction de l'acide thioacétique avec le chlorure d'allyle ; il obtient un composé de formule :

$$CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - S - (CH_2)_2 - CH_2 - Cl$$

qu'il transforme en chloro propyl thiol par hydrolyse. Holmberg et Schjånberg (20) étudient la fixation de quelques thioacides insaturés sur ces mêmes oléfines et confirment les observations faites par Ipatieff et Friedmann.

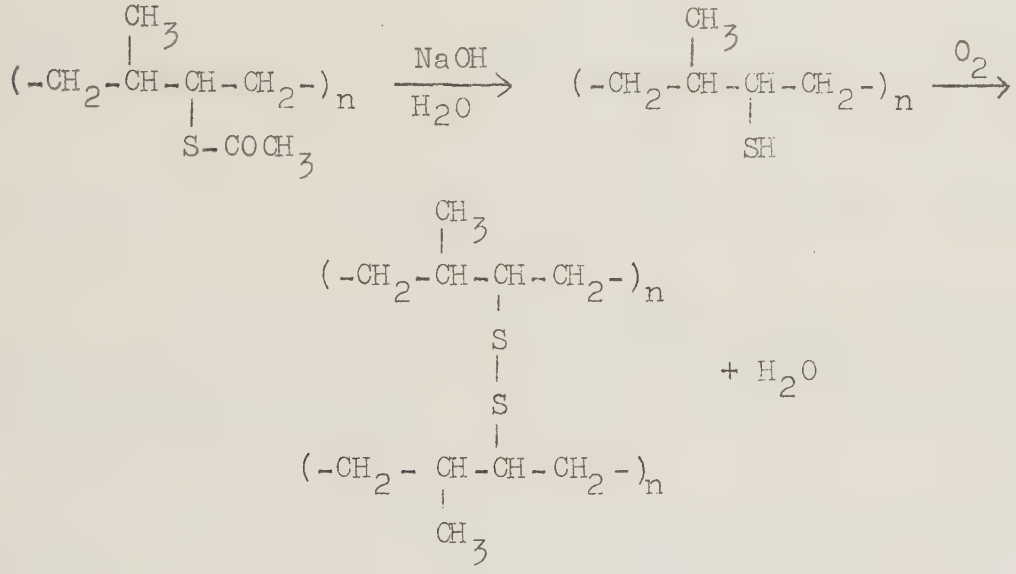
Cunneen (21) décrit ensuite la réaction de l'acide thioacétique et des acides mono, di et trichlorothioacétique avec le cyclohexène, le méthyl-1 cyclohexène, le dihydromyrcène et le squalène. Il constate que les réactions sont exothermiques et que l'ordre de la réactivité est le suivant :

acide trichlorothioacétique > acide dichlorothioacétique > acide monochlorothioacétique > acide thioacétique

Les produits obtenus sont hydrolysés en thiols correspondants.

Cunneen (21) transpose cette réaction d'addition au caoutchouc naturel. Il constate que dans ce cas la réaction doit être catalysée par des peroxydes et activée par irradiation ultraviolette. Elle a lieu à l'abri de l'oxygène atmosphérique. Par fixation de l'acide trichlorothioacétique, il obtient des produits durs et thermoplastiques tandis que l'acide thioacétique donne des composés blancs d'aspect caoutchoutique. Mais il faut remarquer que les taux de fixation ne sont pas identiques pour ces réactifs. Les caoutchoucs

modifiés par les thioacides sont très intéressants par leur résistance aux huiles et pétroles. Un brevet des Imperial Chemical Industries (22) et une série de brevets de E.I. du Pont de Nemours (23) couvrent l'addition de thioacides au caoutchouc. La réaction est effectuée sur des solutions benzéniques à 20 % de caoutchouc, en présence de 0,4 % d'endoperoxyde d'α terpinène. Dans ces brevets, on indique que les produits de réactions peuvent être hydrolysés pour donner un polythiol qui s'oxyde ensuite pour former un produit insoluble :



A la suite de ces travaux, Ritter (24) examina l'addition des acides thioacétique, thiocaprylique, thiostéarique, trichlorothioacétique, thiobenzoïque, β thionaphtoïque et o'hydroxy thiobenzoïque au caoutchouc naturel. Il opère en solution benzénique, en phase latex, ou encore sur du caoutchouc à l'état sec. Il constate que la vitesse de combinaison augmente lorsque la réaction est effectuée sous vide. En présence de l'oxygène atmosphérique, les peroxydes ne semblent pas jouer leur rôle catalytique. Il remarque qu'entre 0° et 75°C, le taux de modification ne varie pratiquement pas. Ritter prépare en solution, des caoutchoucs à faible teneur en acides thioacétique et thiobenzoïque (0,5 mol %). Les produits obtenus ont en général l'aspect et les propriétés technologiques d'un caoutchouc non modifié, mais présentent une résistance à la cristallisation remarquable. Ritter prépare également des caoutchoucs

fortement modifiés par les mêmes thioacides. Il effectue ces réactions en présence ou non d'oxygène et sous irradiation ultraviolette. Il obtient, respectivement, des taux de fixation de 40 %, 60 % et 80 %, ce qui montre l'effet initiateur de la lumière ultraviolette. Toutefois l'augmentation du taux de fixation ne semble pas entraîner une amélioration proportionnelle de la résistance au froid. Il prépare aussi des caoutchoucs modifiés à l'état solide, cette méthode étant beaucoup plus intéressante du point de vue pratique. La fixation du réactif s'effectue pendant le malaxage à température ambiante. Il obtient ainsi des caoutchoucs à faible teneur de thioacide car, dans ces conditions, l'incorporation de grande quantité de réactif s'avère impossible. A taux de modification égaux, ces produits possèdent les mêmes propriétés technologiques que ceux préparés en solution.

Il se dégage donc de cette analyse certaines considérations intéressantes pouvant servir de guide à notre travail.

La réaction des mercaptans sur les oléfines procède généralement par mécanisme radicalaire. Il est nécessaire, le plus souvent, d'opérer en présence d'apporteurs de radicaux libres, sous irradiation ultraviolette et à l'abri de l'oxygène atmosphérique.

Les thioacides réagissent plus facilement que les thiols ; le mode de fixation semble le même.

On conçoit que si l'on utilise des substances ayant dans leur molécule outre le groupe SH des fonctions réactives (NH_2, - OH, - COOH, etc...), on puisse obtenir, après réaction, des élastomères possédant, sur le plan chimique, une réactivité accrue par rapport au polyisoprène naturel, et sur le plan physique, certaines propriétés caractéristiques des "Adduct Rubbers".

Dans les cas les plus intéressants, nous avons essayé de dégager les propriétés physiques et technologiques caractéristiques des caoutchoucs thiols.

C H A P I T R E I

PREPARATION DES CAOUTCHOUCS MODIFIES

A - COMBINAISON DE QUELQUES THIOLS ALIPHATIQUES AU CAOUTCHOUC NATUREL

1. Etude de la β mercaptoéthylamine

Ayant envisagé la fixation d'aminomercaptans du type $NH_2 - R - SH$ sur le caoutchouc naturel, il était logique de commencer cette étude avec l'aminomercaptan synthétisable le plus simple : la β mercaptoéthylamine ou cystéamine de structure : $NH_2 - CH_2 - CH_2 - SH$.

- Synthèse

Cette synthèse a été effectuée selon la méthode de Bogert et Mills (23).

Schéma réactionnel

$$NH_2-CH_2-CH_2-OH + SO_4H_2 \xrightarrow{\text{à froid}} SO_4H-\overset{+}{H}_3N-CH_2-CH_2OH$$

$$SO_4H-\overset{+}{H}_3N-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{T : 110°} SO_4H-CH_2-CH_2-NH_2$$

$$SO_4H-CH_2-CH_2-NH_2 + 2\ NaOH \longrightarrow \underset{\underset{NH}{|}}{CH_2-CH_2} + SO_4Na_2 + 2\ H_2O$$

$$\underset{\underset{NH}{|}}{CH_2 - CH_2} + SH_2 \longrightarrow NH_2 - CH_2 - CH_2 - SH$$

La β mercaptoéthylamine est obtenue en faisant couler goutte à goutte une solution alcoolique d'éthylène imine dans de l'éthanol anhydre saturé d'hydrogène sulfuré.

L'éthylène imine est préparée à partir de l'éthanolamine. Cette éthanolamine est estérifiée en acide β amino éthyl sulfurique en passant par l'intermédiaire du sulfate d'éthanolamine. Ces deux phases de la réaction se font pour la première à froid et à pression ordinaire et pour la seconde à 110° sous vide de 30 mm de Hg.

Enfin, l'acide β amino éthyl-sulfurique est transformé par contact très bref avec de la soude à température élevée en éthylène imine qui se vaporise instantanément et que l'on condense immédiatement.

Résultats analytiques

Théorie % :	C :	31,16	Trouvé % :	C :	31,11
	H :	9,09		H :	9,12
	N :	18,18		N :	18,16
	S :	41,55		S :	41,58

Cette préparation demande quelques précautions, en effet l'éthylène imine se polymérise avec explosion en présence de traces d'acide. Pour pallier ce risque, il est nécessaire de se trouver constamment en milieu basique. De plus, l'éthylène imine est hautement toxique et provoque par contact des brûlures épidermiques et même stomacales.

- Modification du caoutchouc

Essai de fixation à l'état sec

La fixation à l'état sec est, du point de vue pratique et économique, la méthode la plus intéressante. C'est donc à l'état sec que l'on a essayé tout d'abord de combiner la cystéamine au caoutchouc. L'incorporation sur malaxeur à température ordinaire s'est avérée délicate car ce réactif jouant le rôle de lubrifiant rendait les cylindres glissants. La quantité maximum incorporée après 30 mn de malaxage était de 4 %. Le caoutchouc ainsi préparé est fortement dégradé et malodorant. Après dissolution dans le benzène et précipitation à l'éthanol, il ne contient pas de soufre. Aucune réaction de fixation ne s'est donc produite.

Etude de fixation sous forme latex

L'étude de fixation à l'état sec ayant donné des résultats négatifs, l'incorporation du réactif en phase latex a été essayée. Cette méthode présente un intérêt certain car elle permet la modification du caoutchouc dans son milieu naturel. Cependant, pour éliminer toute interaction avec les protides, le latex a subi les opérations de purification suivantes :

Du latex à 60 % est additionné de 1 % d'oléate de potassium puis dilué à 20 %. La suspension colloïdale ainsi obtenue est laissée au repos pendant 4 heures puis centrifugée

à 3000 t/minute. Il en résulte une crème dont la concentration en caoutchouc est d'environ 60 %. On reprend cette crème et recommence l'opération précédente 4 fois. Les premiers essais de fixation du réactif au caoutchouc en phase latex se sont effectués en présence d'un initiateur de radicaux libres : l'azo diisobutyronitrile. La concentration du latex utilisé était de 25 % et la quantité de réactif mise en réaction de 25 % par rapport au caoutchouc. Enfin, cette réaction était catalysée par 2,5 % d'azo diisobutyronitrile.

Une série d'essais a été effectuée à 23° et 50°, en milieu réducteur pour empêcher l'oxydation de la cystéamine ou en milieu acide. Dans les conditions indiquées ci-dessus, aucune réaction apparente n'a été constatée : les taux de soufre trouvés étant identiques à ceux des témoins. Ces conditions réactionnelles ont donc été abandonnées. D'autres essais ont été alors entrepris en présence de 2 % de peroxyde de benzoyle à des températures de 0°, 23°, 50°, à la lumière ordinaire pendant 48 heures, sans conduire à de meilleurs résultats.

Dans la littérature, différents auteurs utilisaient la lumière ultraviolette pour catalyser leurs réactions. Aussi plusieurs essais à 40° en présence de 2 % de peroxyde de benzoyle et sous lumière ultraviolette pendant 48 heures ont été effectués. Les caoutchoucs obtenus nous ont donné des taux de soufre de 0,3 %, soit 0,8 % de cystéamine combinée. Ces taux sont trop faibles pour conclure à une fixation réelle.

En définitive, on peut constater que, dans les conditions indiquées précédemment, la cystéamine ne réagit pratiquement pas en milieu latex.

Fixation sur le caoutchouc en solution

Les essais en phase latex et à l'état sec n'ayant donné aucun résultat, on s'est finalement limité aux réactions en solution.

Mode opératoire

On a travaillé en tube scellé et sous vide d'azote pour éliminer les risques d'oxydation de la cystéamine. Les caoutchoucs en solution chloroformique étaient, après réaction, précipités par l'éthanol, séchés, redissous dans le benzène et reprécipités. Finalement, après ce traitement, ils étaient extraits pendant 48 heures à l'acétone pour éliminer les traces

résiduelles de cystéamine non combinée au caoutchouc. On a pu vérifier par des essais systématiques sur des mélanges renfermant des doses variables de cystéamine libre que cette méthode de purification était efficace.

Le dosage du soufre par la micro-méthode de Zimmermann nous a permis d'apprécier la fixation du réactif.

De nombreuses tentatives réalisées en présence d'initiateurs différents, dans des conditions variées de température et de concentration, à l'abri de la lumière, à la lumière ordinaire ou sous irradiation ultraviolette ont été nécessaires pour déterminer les conditions réactionnelles.

On a tout d'abord fait varier le taux de réactif par rapport au caoutchouc, en présence de peroxyde de benzoyle, d'hydroperoxyde de tertiobutyle et d'hydroperoxyde de paramenthane : tableau I et figure 1.

Tableau I

Variation du taux de soufre en fonction de la quantité de cystéamine en % ajouté au caoutchouc

Température : 50°C Temps : 48 h

Nature du catalyseur	Cystéamine en % mise en réaction par rapport au caoutchouc	Soufre combiné en %	Cystéamine correspondante en %
Peroxyde de benzoyle	0	0,06	
	25 %	0,30	0,6
	100 %	0,69	1,2
	500 %	0,20	0,3
Hydroperoxyde de tertiobutyl	0	0,04	
	25 %	0,83	1,9
	100 %	1,18	2,7
Hydroperoxyde de paramenthane	0	0,04	
	25 %	0,64	1,4
	100 %	2,71	6,4

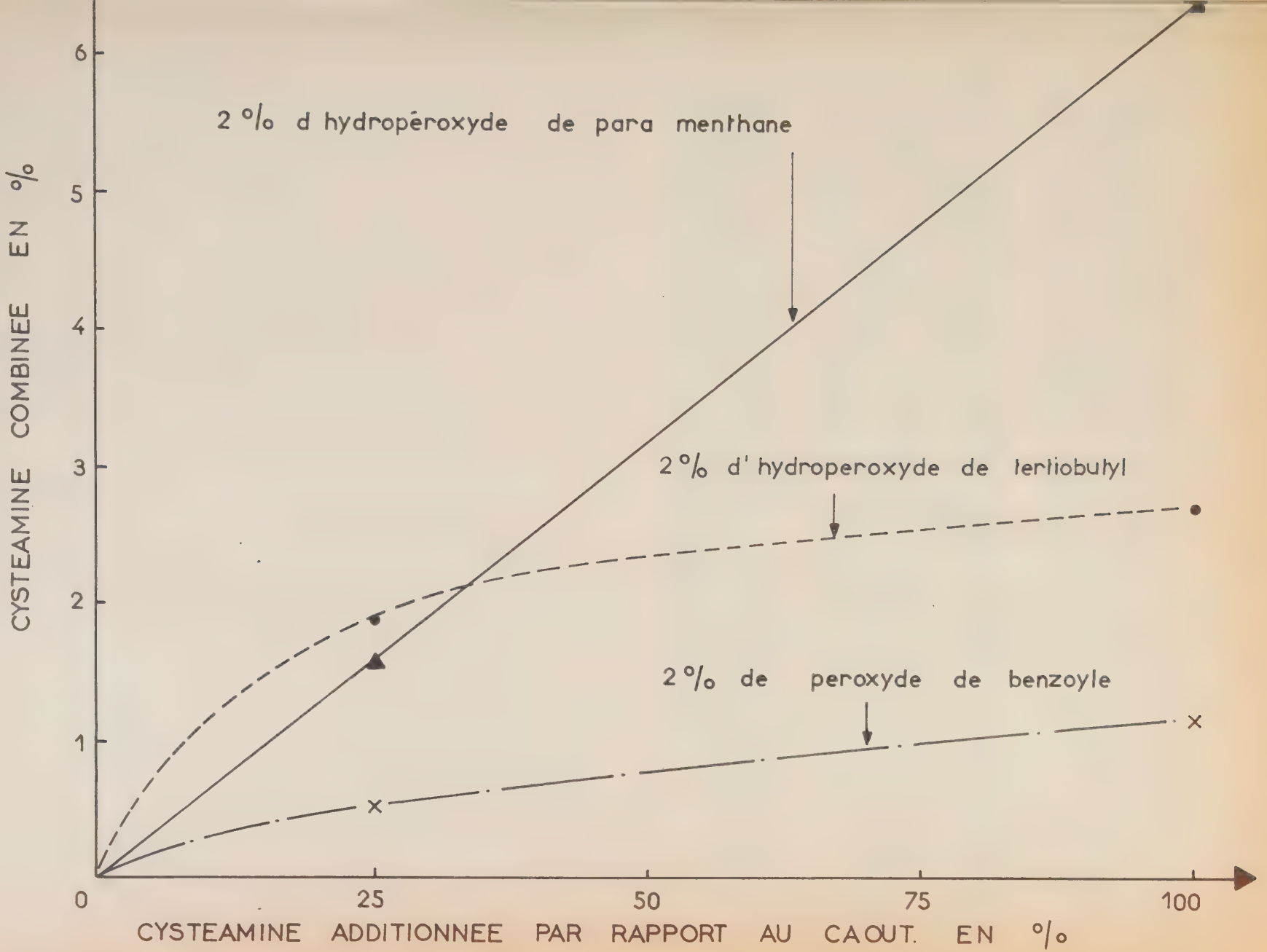


FIG. 1 REACTION CAOUTCHOUC CYSTEAMINE _ durée de réaction 48h
température " " 40°C

On constate que les taux de fixation pour les réactions catalysées par l'hydroperoxyde de paramenthane sont supérieurs à ceux des réactions catalysées par le peroxyde de benzoyle et l'hydroperoxyde de tertiobutyle. Il semble que la proportion de cystéamine combinée soit légèrement plus élevée pour des taux de réactif introduit de 100 %.

En se limitant à ce pourcentage, on a fait varier la concentration des différents catalyseurs. Trois promoteurs radicalaires de types différents ont été sélectionnés : le peroxyde d'αterpinène (ascaridol) utilisé par Cunneen pour d'autres thiols. Les réactions ont été effectuées à 40°C pendant des temps d'irradiation variant de 4 à 48 heures avec des taux de peroxydes de 1/1000, 5/1000, 1/100, 2/100, 4/100 par rapport au caoutchouc. L'ensemble des résultats est résumé aux tableaux II, III, IV.

Les essais catalysés par l'hydroperoxyde de paramenthane sont représentés par la courbe de la figure 2. Les courbes relatives au peroxyde de benzoyle et à l'endoperoxyde d'αterpinène n'ont pu être tracées, les différences entre les taux de soufre n'étant pas significatives.

Tableau II

Essais catalysés par le peroxyde de benzoyle

Température : 50°C

Temps d'irradiation	Quantité de peroxyde par rapport au caoutchouc	Soufre combiné en % par rapport au caoutchouc
4 h.	0	0,16
	0,1 %	0,16
	0,5 %	0,16
	1 %	0,16
8 h.	0	0,24
	0,1 %	0,36
	0,5 %	0,34
	1 %	0,32
24 h.	0	0,29
	0,1 %	0,55
	0,5 %	0,46
	1 %	0,27
48 h.	0	0,19
	0,1 %	0,38
	0,5 %	0,38
	1 %	0,13
	2 %	0,69
	4 %	0,29

Tableau III

Essais catalysés par l'endoperoxyde d'α terpinène

Température : 50°C

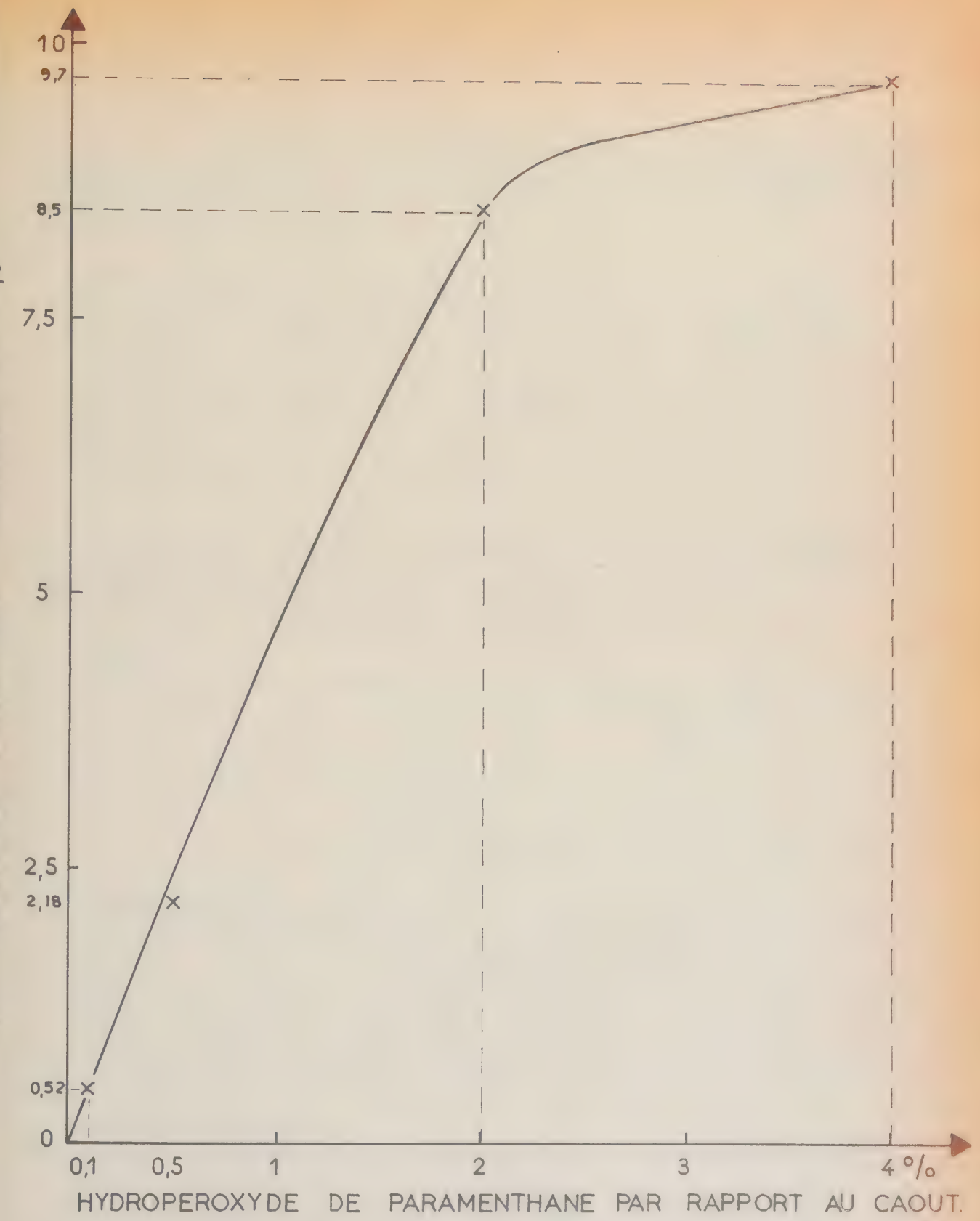
Temps d'irradiation	Quantité de peroxyde en % par rapport au caoutchouc	Soufre combiné en % par rapport au caoutchouc
4 h.	0,1 %	0,31
	0,5 %	0,38
	1 %	0,21
8 h.	0,1 %	0,08
	0,5 %	0,11
	1 %	0,24
24 h.	0,1 %	0,24
	0,5 %	0,38
	1 %	0,22
48 h.	0,1 %	0,30
	0,5 %	0,19
	1 %	0,49
	2 %	1,17
	4 %	0,74

Tableau IV

Essais catalysés par l'hydropercxyde de paramenthane

Température : 50 °C

Temps d'irradiation	Quantité de peroxyde en % par rapport au caoutchouc.	Soufre combiné en % par rapport au caoutchouc	Cystéamine combinée en % par rapport au caoutchouc
4 h.	0,1 %	0,31	
	0,5 %	0,38	
	1 %	0,21	
8 h.	0,1 %	0,38	
	0,5 %	0,19	
	1 %	0,20	
24 h.	0,1 %	0,36	
	0,5 %	0,50	
	1 %	0,31	
48 h.	0,1 %	0,22	
	0,5 %	0,91	2,18
	1 %	1,5	3,2
	2 %	3,54	8,5
	4 %	4,04	9,7



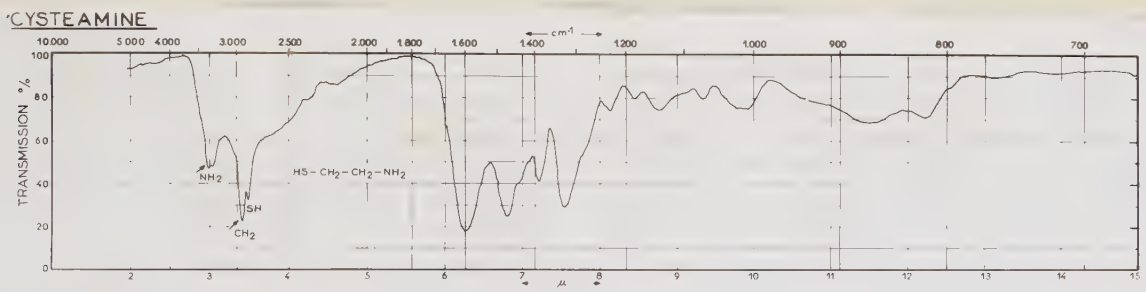
G. 2 REACTION CAOUTCHOUC CYSTEAMINE

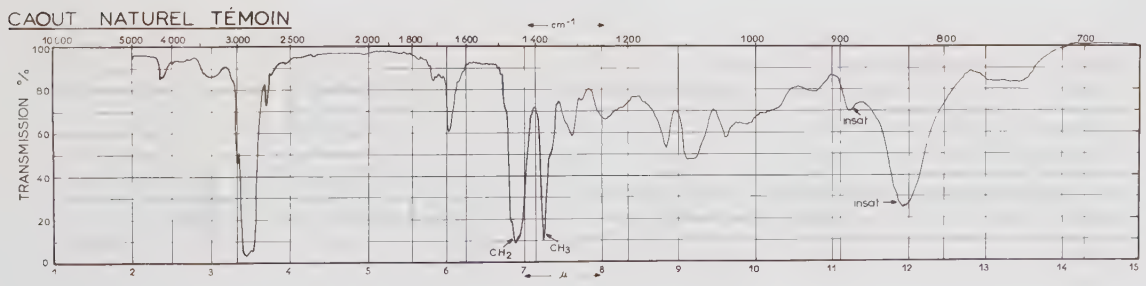
cystéamine additionnée 100 %
durée d'irradiation 48 h.

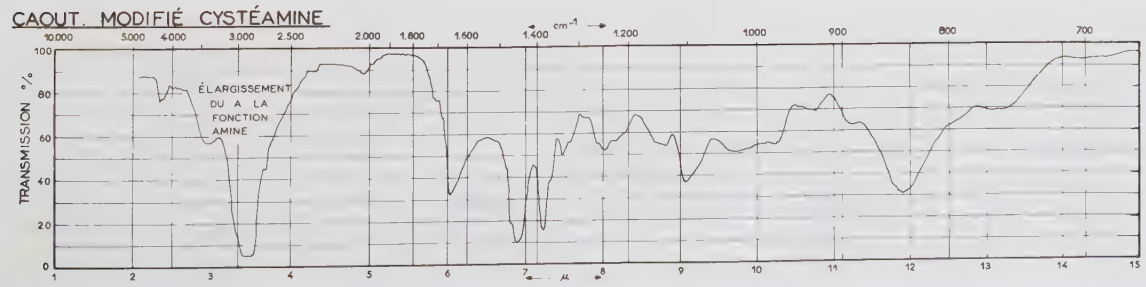
Les taux de cystéamine que l'on a calculés d'après les pourcentages de soufre trouvés par la méthode de Zimmermann ont pu être confirmés par les dosages d'azote effectués par la méthode de Kjendhall.

Taux d'HPPM	Taux de soufre combiné	Taux d'azote théorique	Taux analytiques d'azote
2 %	3,54	1,544	1,61 %
4 %	4,04	1,76	1,85 %

D'autre part, la spectrographie infra-rouge permet de confirmer la réalité de la combinaison βmercapto éthylamine caoutchouc. On remarque en effet dans le spectre du caoutchouc modifié l'élargissement de la bande entre 2,5 μ et 4 μ et le pic à 3 μ dûs à la présence de la fonction amine.







Pour que cette fixation s'effectue, des taux élevés de peroxyde sont nécessaires. Le meilleur catalyseur est donc l'hydroperoxyde de paramenthane à des pourcentages de 2 et 4 % par rapport au caoutchouc. On obtient ainsi un élastomère à 9,6 % de cystéamine en poids. Ce taux correspond à 9 molécules de cystéamine pour 100 groupes isopréniques. Ce taux est calculé d'après la relation suivante :

$$n = \frac{68 \times a}{M\,(100-a)} \times 100$$

n = $\frac{\text{mol. de produit combiné}}{\text{isopréniques}}$ pour 100 groupes
a = taux de produit combiné
M = masse moléculaire du produit combiné

L'obtention des spectres s'est avérée très délicate, les caoutchoucs obtenus étant insolubles.

A la suite de cette étude de fixation à basse température, quelques essais à la lumière ordinaire et à des températures de 70°, 100°, 130°, 160° ont été effectués. On a constaté, à 130° et pendant 4 heures, qu'un taux de 9,2 % de réactif se combinait au caoutchouc. Ce taux ne s'élève pas à 160°. A 70° et 100° la réaction semble presque inexistante. Contrairement au caoutchouc préparé par irradiation ultraviolette à basse température, l'élastomère obtenu à 130°C garde une certaine solubilité dans le benzène et le toluène.

On avait tout d'abord pensé que l'insolubilité du caoutchouc modifié pouvait être due à la formation de liaisons hydrogènes. Une étude de gonflement a été effectuée dans le benzène et le mélange 50/50 de benzène-nitrobenzène. Un gonflement

supérieur dans le mélange nitrobenzène-benzène aurait confirmé cette hypothèse. Mais les résultats obtenus : 1180 % dans le benzène et 930 % dans le mélange de solvants ne peuvent être interprétés dans ce sens. Les liaisons hydrogènes étant assez fragiles, l'insolubilité à chaud de ces caoutchoucs dans les solvants aromatiques et chlorés confirment d'ailleurs ces résultats. Cette réticulation est donc la conséquence de liaisons solides vraisemblablement favorisées par la présence de peroxydes dans le milieu réactionnel.

2. Etude de l'éthylmercaptan

Après cette étude de la β mercapto éthylamine, il était intéressant de voir si la fonction amine n'avait pas un effet direct sur la réactivité du groupe thiol. On a donc entrepris des essais de fixation dans les mêmes conditions expérimentales de l'éthyl mercaptan CH_3-CH_2-SH.

- Fixation

Tous les essais ont été effectués dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la fixation de la β mercapto éthylamine. Le catalyseur utilisé est l'hydroperoxyde de paramenthane dans des proportions de 2 %. La quantité de réactif additionnée était de 100 % par rapport au caoutchouc. Chaque essai est répété 3 fois. Après précipitation, plusieurs lavages et une extraction de 48 heures à l'éthanol, on a pu obtenir des caoutchoucs présentant un taux moyen de soufre de 4,7 %, soit 9 % de réactif, ce qui correspond à 10 molécules d'éthylmercaptan pour 100 groupes isopréniques.

On peut constater, en comparant ces résultats à ceux trouvés au cours de la fixation de la β mercapto éthylamine (9 molécules pour 100 groupes isopréniques), que ces deux substances réagissent avec une réactivité comparable. La fonction amine séparée du groupe SH par deux carbones n'a vraiment qu'une très faible action légèrement défavorable à la combinaison.

3. Etude du chlorhydrate de β mercapto éthylamine

Si la fonction amine semble jouer un rôle faiblement défavorable à la combinaison de la β mercapto éthylamine et du caoutchouc, le blocage de ce groupe sous forme de chlorhydrate, par exemple, devrait augmenter la réactivité de la substance. On a donc fait réagir le chlorhydrate de β mercapto éthylamine sur le caoutchouc dans les conditions déjà décrites.

Après purification par lavages et extraction à l'eau, les caoutchoucs obtenus présentaient un taux de soufre correspondant à 2 % de réactif, soit 1,2 molécule de réactif pour 100 groupes isopréniques.

C'est donc à une forte diminution de la réactivité que nous aboutissons dans ce cas, diminution due vraisemblablement à l'encombrement stérique de ce chlorhydrate.

Tableau récapitulatif

Noms des substances	structure	Taux de fixation	$n = \frac{\text{mol. de réactif}}{\text{groupes isopréniques}} \times 100$
β mercapto éthylamine	$NH_2 - CH_2 - CH_2 - SH$	9,6	9,2
éthylmercaptan	$CH_3 - CH_2 - SH$	9	10
chlorhydrate de β mercapto éthylamine	$HCl,\ NH_2-CH_2-CH_2-SH$	2	1,2

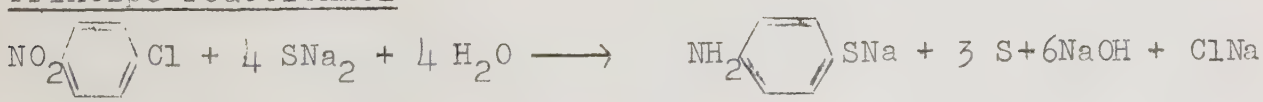
B - COMBINAISON DE QUELQUES THIOLS AROMATIQUES AU CAOUTCHOUC NATUREL

Ayant commencé cette étude avec l'amino mercaptan le plus simple de la série aliphatique, il était donc logique de poursuivre ces travaux par des essais de combinaison au caoutchouc du para amino thiophénol :

1. Etude du para amino thiophénol

- Synthèse

Principe réactionnel



Mode opératoire

Ce composé est préparé selon la méthode de Lantz légèrement modifiée. Le para chloro nitrobenzène est chauffé au reflux avec du sulfure de sodium pendant 8 h. La solution est alors saturée par du chlorure de sodium et de l'acide acétique glacial est ajouté. Une huile décante. Après extraction éthérée, séchage et évaporation, le para amino thiophénol obtenu possède les caractéristiques suivantes :

Eb_{17} : 143° - 146° F : 43° - 45°

Solubilité : soluble dans l'eau, très soluble dans l'éthanol et l'éther éthylique.

Résultats analytiques

Théorie %	C	57,6 %	Trouvé %	C	57,4 %
	H	5,6 %		H	5,2 %
	N	11,2 %		N	11,4 %
	S	25,6 %		S	25,97 %

- Essais de fixation

Les réactions ont été effectuées comme pour la cystéamine et les substances précédentes avec des solutions à 5 % de caoutchouc dans le benzène. La quantité de para amino thiophénol était de 100 % en poids par rapport à l'élastomère. Le catalyseur utilisé était l'hydroperoxyde de para menthane. dans des proportions de 2 %. Enfin, ces réactions étaient catalysées par irradiation ultraviolette de 48 h à 40°. Les élastomères obtenus étaient purifiés par précipitation et extraction pendant 48 h à l'éthanol.

Les taux de soufre trouvés après purification correspondent aux témoins. Aussi peut-on conclure que, dans les conditions citées précédemment, il n'y a pratiquement aucune fixation. Quelques essais ont été effectués à température plus élevée et à la lumière ordinaire, mais les résultats sont identiques.

2. Etude de fixation du thiophénol

Les caoutchoucs au thiophénol ont été préparés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le para amino thiophénol, c'est-à-dire sous irradiation ultraviolette à 40° en présence d'hydroperoxyde de paramenthane. Chaque expérience est reproduite trois fois. Les caoutchoucs ainsi préparés présentent un aspect fortement dégradé et collant. Leur odeur

rappelle légèrement le thiophénol. Leur solubilité dans le benzène, le toluène et le tétrachlorure de carbone est très faible. Cette diminution de la solubilité est certainement due à la forte oxydation du caoutchouc. Les taux de soufre trouvés sont de 0,82 à 0,85 %. Ces résultats analytiques correspondraient à un taux moyen de fixation de 2,4 % et à 1,5 molécule de thiophénol pour 100 groupes isopréniques.

- Comparaison de la réactivité entre le para amino thiophénol et le thiophénol

Alors que le para amino thiophénol ne réagit pas, la fixation du thiophénol, bien que très limitée, est incontestable. On peut donc dire que la présence de la fonction amine en para diminue la réactivité de la fonction thiol. Cet effet est plus net ici que dans celui de la cystéamine où les deux fonctions réactives sont séparées par 2 carbones aliphatiques. Il serait donc favorisé par le noyau aromatique qui, théoriquement, facilite les effets des groupes qu'il supporte.

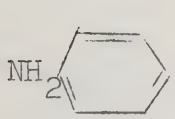
3. Etude de fixation du benzylmercaptan

Ayant étudié le thiophénol, on a pensé que la présence d'un carbone aliphatique entre le noyau aromatique et la fonction thiol pourrait faire varier la réactivité de celle-ci. La fixation du benzyl mercaptan a donc été effectuée dans des conditions similaires à celles utilisées pour les substances déjà étudiées. Après purification, les caoutchoucs obtenus nous ont donné des taux de soufre correspondant à 2,2 % de réactif combiné, soit 1,2 molécule de réactif pour 100 groupes isopréniques.

Les différences de réactivité sont vraiment trop faibles pour que l'on puisse en tirer des conclusions certaines. On peut seulement constater une fois de plus que toute augmentation de la grandeur moléculaire du thiol mis en réaction se traduit par une diminution du taux de fixation.

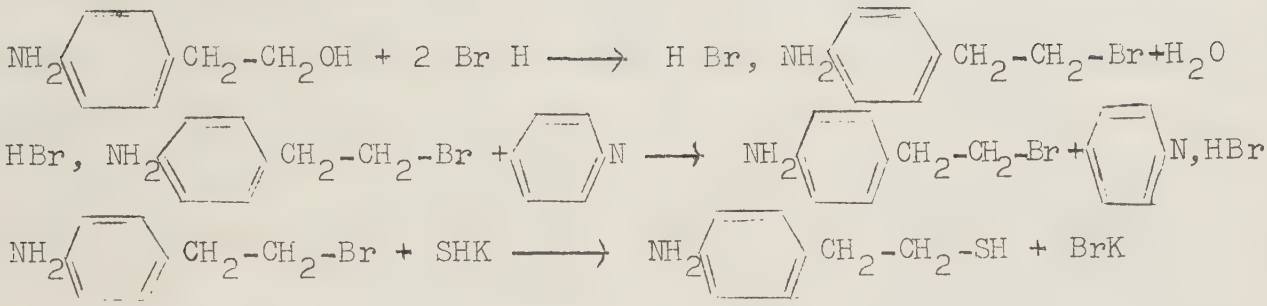
4. Combinaison de la mercaptoéthylphénylamine

Ayant étudié séparément l'amino thiophénol et la cystéamine, il était intéressant d'étudier un corps qui rassemble en quelque sorte dans sa molécule, les deux structures intéressantes.

La mercaptoéthylphénylamine de formule  , par la partie $-CH_2-CH_2-SH$ se rapproche de la cystéamine et par la partie peut s'assimiler au para amino thiophénol. On a donc essayé de la synthétiser.

- Synthèse

Principe réactionnel



Mode opératoire

Bromhydrate de bromoéthylphénylamine

Le bromhydrate de bromoéthylphénylamine est préparé par estérification de l'alcool para amino phényl éthylénique par de l'acide bromhydrique à 48 % . On obtient une masse cristalline marron qui est lavée à l'acétone.

Rendement : 85 % PF : 240°
Soluble dans l'eau et l'alcool éthylique
Insoluble dans l'acétone et l'éther.

Bromoéthylphénylamine

Le bromhydrate de bromoéthylphénylamine en solution aqueuse, est débromhydraté par la pyridine dans des proportions stochiométriques. Il y a décantation du produit qui se présente sous la forme d'un liquide marron.

Rendement : 70 % Se décompose à l'ébullition
Miscible dans l'éthanol et l'acétone.

Mercaptoéthylphénylamine

La mercaptoéthylphénylamine est synthétisée en additionnant goutte à goutte de la bromoéthylphénylamine dans une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium préparée par action de l'hydrogène sulfuré sur de l'alcoolate de potassium. La réaction s'effectue à 0°. Après séparation du bromure de potassium formé, une distillation fractionnée permet d'obtenir le produit recherché. Il se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre.

Caractéristiques

Point d'ébullition : 160° sous 10 mm de Hg

La détermination du poids moléculaire par cryoscopie nous a donné M = 150 (théorie M = 153).

Résultats analytiques

Théorie % :	C :	62,74 %	Trouvé % :	C :	62,50 %
	H :	7,18 %		H :	7,64 %
	S :	20,91 %		S :	20,42 %
	N :	9,15 %		N :	9,79 %

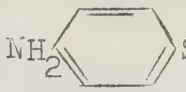
- Essais de fixation

Les conditions réactionnelles de cette étude ont été identiques à celles utilisées pour la β mercapto éthyl amine. Les réactions ont été effectuées à 50° sous lumière ultraviolette pendant 48 h avec des solutions benzéniques de 5 % en caoutchouc, un taux de réactif de 100 % et 2 % de peroxyde par rapport au caoutchouc. En présence de peroxyde de benzoyle et d'endoperoxyde d' α terpinène (ascaridol), les taux de soufre s'échelonnent entre 0,1 et 0,2 %. Il semble donc que dans ces conditions, la réaction n'ait pas lieu. Avec l'hydroperoxyde de paramenthane, les taux de soufre s'élèvent à 0,6 %, ce qui correspond à 2,8 % de réactif combiné, soit 1,3 molécule pour 100 groupes isopréniques.

5. Conclusion partielle

Si l'on réunit en un tableau récapitulatif les résultats que nous venons d'obtenir, on peut faire un certain nombre de constatations.

Tableau récapitulatif

Noms des substances	Structures	Taux de fixation en %	n = molécules de réactif / groupes isopréniques x100
β mercapto éthyl amine	$NH_2 - CH_2 - CH_2 - SH$	9,6	9,2
éthyl mercaptan	$CH_3 - CH_2 - SH$	9	10
chlorhydrate de β mercapto éthyl amine	$HCl_2 - NH_2 - CH_2 - CH_2 - SH$	2	1,2
p amino benzène thiol		0	0
thiophénol		2,4	1,5
benzyl mercaptan		2,2	1,2
mercapto éthyl phényl amine		2,8	1,3

L'augmentation du poids moléculaire du réactif se traduit presque toujours par une diminution de son taux de fixation.

La fonction amine paraît avoir un léger effet défavorable. En effet, si cette interaction n'est pas très visible dans le cas de la β mercapto éthyl amine et l'éthyl mercaptan, il est plus important dans le cas du p amino benzène thiol et du thiophénol. Ceci confirme donc la tendance de ce groupe amine vis-à-vis de la réactivité du SH. Cependant, ces différences sont faibles et ne nous donnent que des indications assez fragmentaires sur les conditions qu'il faudrait respecter pour favoriser une combinaison plus importante.

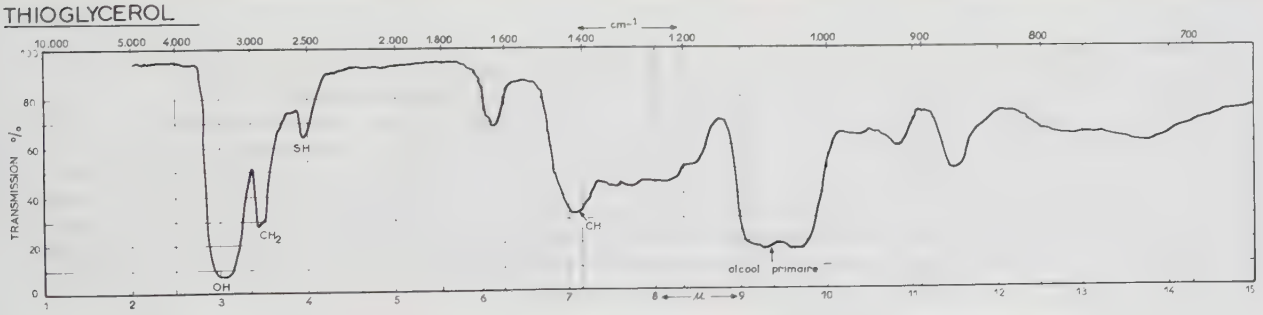
Devant ces résultats, nous nous sommes demandés si une substance renfermant des groupes OH réagirait d'une façon similaire aux composés aminés.

Le monothioglycol de formule $OH-CH_2-CH_2-SH$ est la substance dont la structure peut être le plus aisément comparée à celle de la β mercapto éthyl amine $NH_2-CH_2-CH_2-SH$. Mais l'instabilité de ce composé nous a conduit à choisir un réactif de structure un peu plus éloignée mais beaucoup plus stable : le thioglycérol de formule :

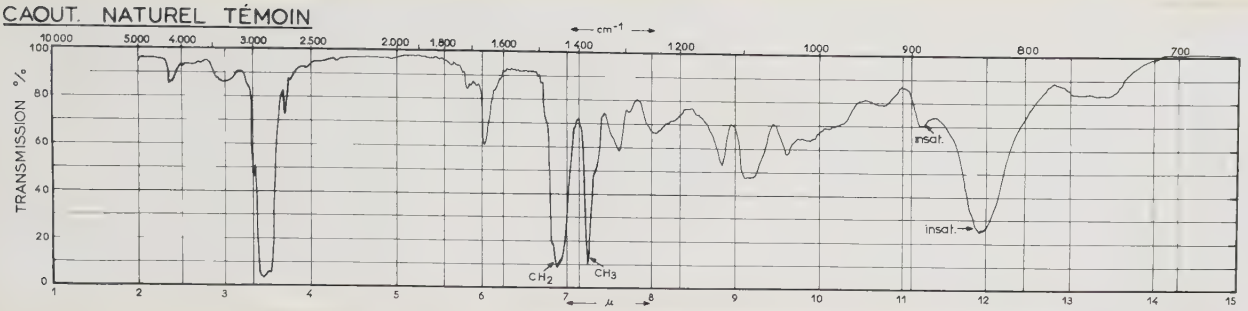
$$HS - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$$

C - COMBINAISON DU THIOGLYCEROL AU CAOUTCHOUC NATUREL

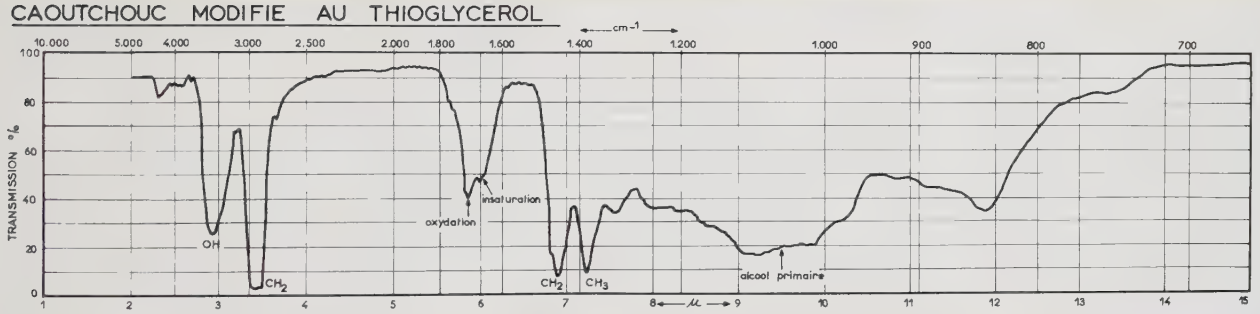
Ce réactif a été combiné dans les conditions indiquées ultérieurement. Les caoutchoucs obtenus ont été purifiés par lavage et extraction de 48 h à l'éthanol. Les taux de soufre combinés correspondent à un pourcentage de 2,6 % de réactif fixé, soit 1,6 molécule de thioglycérol combiné pour 100 groupes isopréniques. Cette fixation a été confirmée par spectrographie infra-rouge présentée ci-dessous.



CAOUT. NATUREL TÉMOIN



CAOUTCHOUC MODIFIE AU THIOGLYCEROL



On peut constater, dans le spectre du caoutchouc modifié, la présence des groupes hydroxyles à 3 μ et de 9 μ à 10 μ et la disparition du groupe SH. Ceci est confirmé par les bandes à 3,5 μ du $-CH_2$.

D'après ces résultats, il semble que la réactivité de la fonction thiol soit affaiblie par la présence des groupes hydroxyles. Mais on peut constater que l'encombrement de ces groupements est susceptible de diminuer aussi cette réactivité.

D - COMBINAISON DE THIOACIDES ET ACIDES MERCAPTANS

Au cours de l'analyse bibliographique, il a été signalé que les thioacides R - COSH réagissaient vigoureusement avec le caoutchouc naturel. Ce sont des agents modifiants intéressants tant au point de vue réactivité qu'à celui des propriétés qu'ils confèrent au caoutchouc. Il était donc intéressant de reprendre cette catégorie de substances et de les faire réagir dans des conditions semblables à celles qui viennent d'être décrites aux deux précédents chapitres. On a donc sélectionné à cet effet deux thioacides : les acides thioacétique et thiobenzoïque dont on a comparé la réactivité aux précédentes substances étudiées et aux acides thioglycolique , thiomalique et aux thioglycolate d'hydrazine. Nous allons examiner ces travaux.

Mode opératoire

Toutes les réactions ont été effectuées avec des solutions de 5 % de caoutchouc. La quantité de réactif additionnée est de 100 % en poids par rapport au caoutchouc. Les réactions sont catalysées par 2 % d'hydroperoxyde de paramenthane en présence de lumière ultraviolette pendant 48 h à 50°.

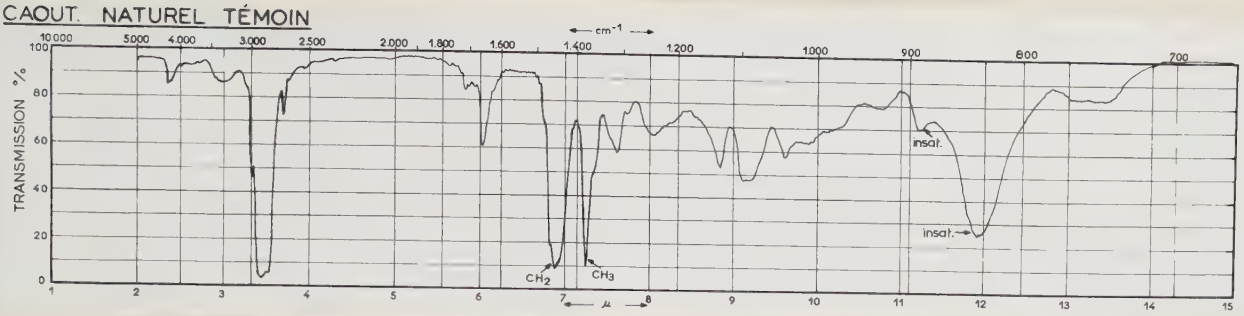
1. Fixation de l'acide thioacétique

Le caoutchouc obtenu par fixation de l'acide thioacétique n'est en général pas dégradé. C'est un caoutchouc blanc gardant l'aspect caoutchoutique du polyisoprène naturel. Son odeur rappelle légèrement celle de l'acide thioacétique.

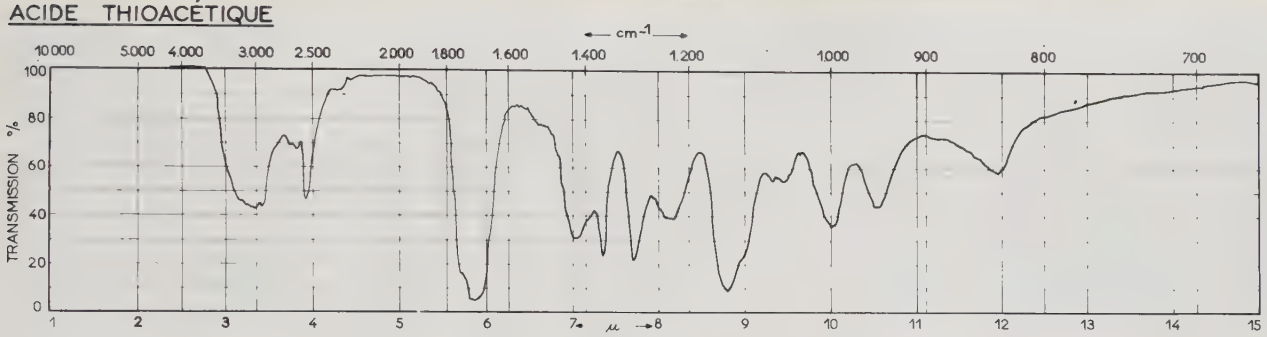
Le taux de soufre combiné trouvé est de 4 %. Ceci correspond à un taux de fixation de 9,5 % à 9 molécules de réactif fixé pour 100 groupes isopréniques*. L'élastomère modifié garde sa solubilité dans le benzène, le toluène et le tétrachlorure de carbone. Cette propriété nous a permis de confirmer les résultats analytiques par la spectrographie.

(*) Il est possible d'obtenir des taux de fixation plus élevés. Cunneen (21) fixa 40 % de cet acide au caoutchouc en utilisant un mode opératoire différent. Cependant, comme nous voulions comparer la réactivité des substances entre elles, nous avons, tout au long de cette étude, utilisé le même mode opératoire.

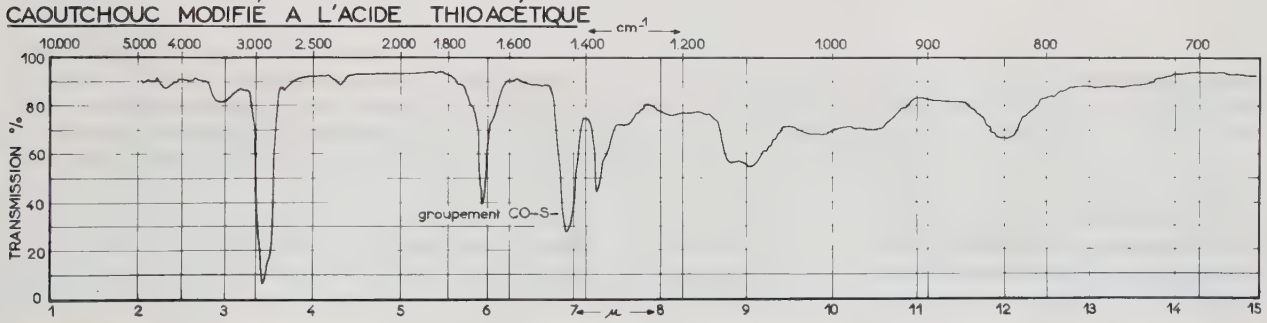
CAOUT. NATUREL TÉMOIN



ACIDE THIOACÉTIQUE



CAOUTCHOUC MODIFIÉ A L'ACIDE THIOACÉTIQUE



On remarque particulièrement le pic de 5,8 μ qui indique la présence des groupements

$$-\overset{\overset{O}{\nearrow}}{C}-S-$$

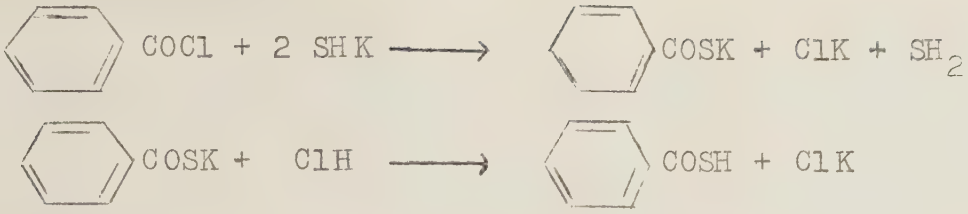
et confirme ainsi la fixation de l'acide thioacétique au caoutchouc naturel.

2. Etude de l'acide thiobenzoïque

- Synthèse de l'acide thiobenzoïque

On a utilisé la méthode indiquée dans la littérature en modifiant le mode de préparation du sulfhydrate de potassium.

Principe réactionnel



Mode opératoire

De petits morceaux de potassium sont additionnés à de l'éthanol anhydre. Le sulfhydrate de potassium, précédemment préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur la potasse, est obtenu ici par passage d'un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution alcoolique d'éthylate de potassium. 50 grammes de chlorure de benzoyle fraichement distillés sont ensuite introduits goutte à goutte et sous forte agitation pendant environ 30 minutes. Au cours de cette opération, la température du milieu réactionnel est maintenue à 0°. Après addition totale du chlorure de benzoyle, le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant une demi-heure. Le chlorure de potassium qui précipite est rapidement séparé et lavé avec de l'éthanol sec. Le filtrat est ensuite distillé sous vide et en atmosphère d'azote. On obtient un résidu solide contenant principalement du thiobenzoate de potassium. Ce résidu est dissous dans 200 cc d'eau froide et la solution est filtrée pour éliminer les produits insolubles. La solution aqueuse, après acidification à froid par de l'acide chlorhydrique 6 N jusqu'à réaction acide, est extraite avec deux fois 125 cc d'éther éthylique. La couche éthérée est lavée plusieurs fois avec de l'eau froide et séchée au sulfate de sodium. Après évaporation de l'éther, le résidu est finalement fractionné sous vide d'azote pour empêcher l'oxydation du thioacide. L'acide thiobenzoïque distille à 120° sous 32 mm de mercure.

Rendement : 60 à 65 %.

Résultats analytiques

Théorie % :	C : 60,8		Trouvé % :	C : 60,42	
	H : 4,35			H : 4,65	
	S : 23,2			S : 22,96	

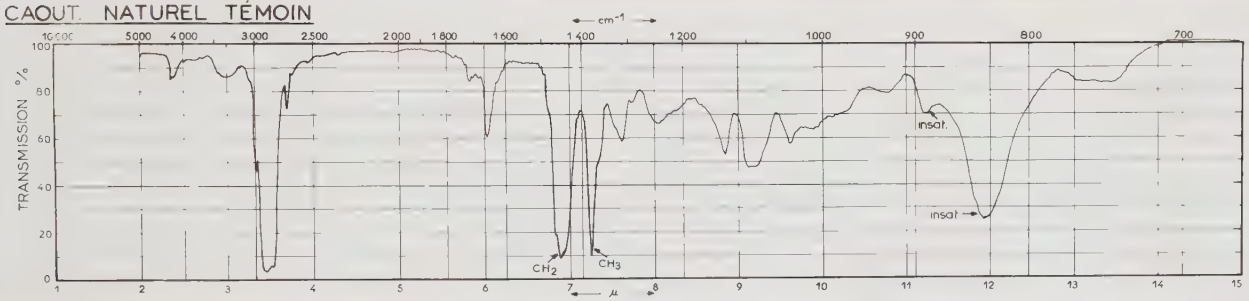
- Fixation de l'acide thiobenzoïque

La fixation de l'acide thiobenzoïque conduit à un produit dont l'aspect varie avec le taux de réactif combiné. Trois essais ont été effectués avec des taux de réactif incorporé de 100 %, 40 %, 12,5 %. Les résultats sont représentés par la

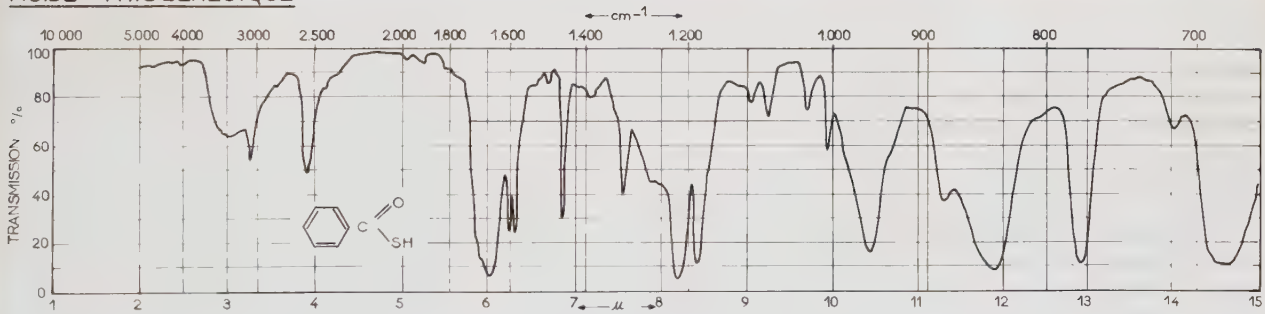
courbe de la figure 3. Son odeur est pratiquement inexistante. Il conserve sa solubilité dans le benzène, le toluène et le t tétrachlorure de carbone. Le taux maximum de soufre combiné 9,1 % correspond à un taux de fixation de 39 %, c'est-à-dire à 31 molécules d'acide thiobenzoïque fixée pour 100 groupes isopréniques. Ces résultats correspondent à ceux trouvés par Ritter (24).

Le pourcentage élevé de fixation et la bonne solubilité de ce caoutchouc modifié nous a permis de confirmer ces résultats analytiques par des spectrographies.

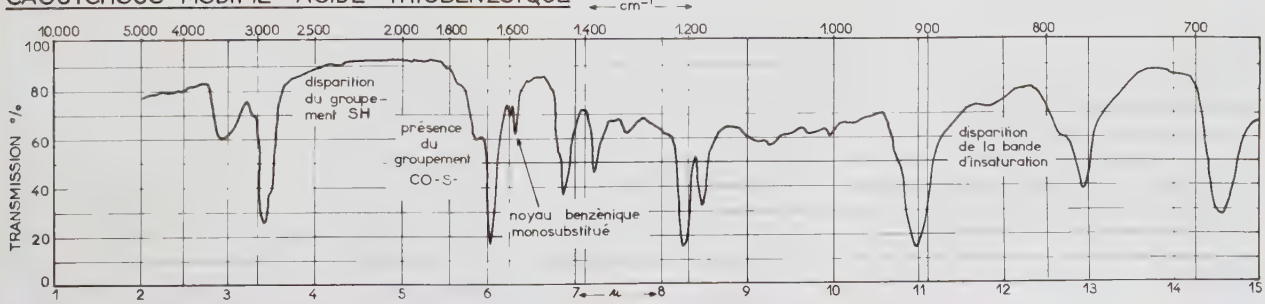
CAOUT. NATUREL TÉMOIN

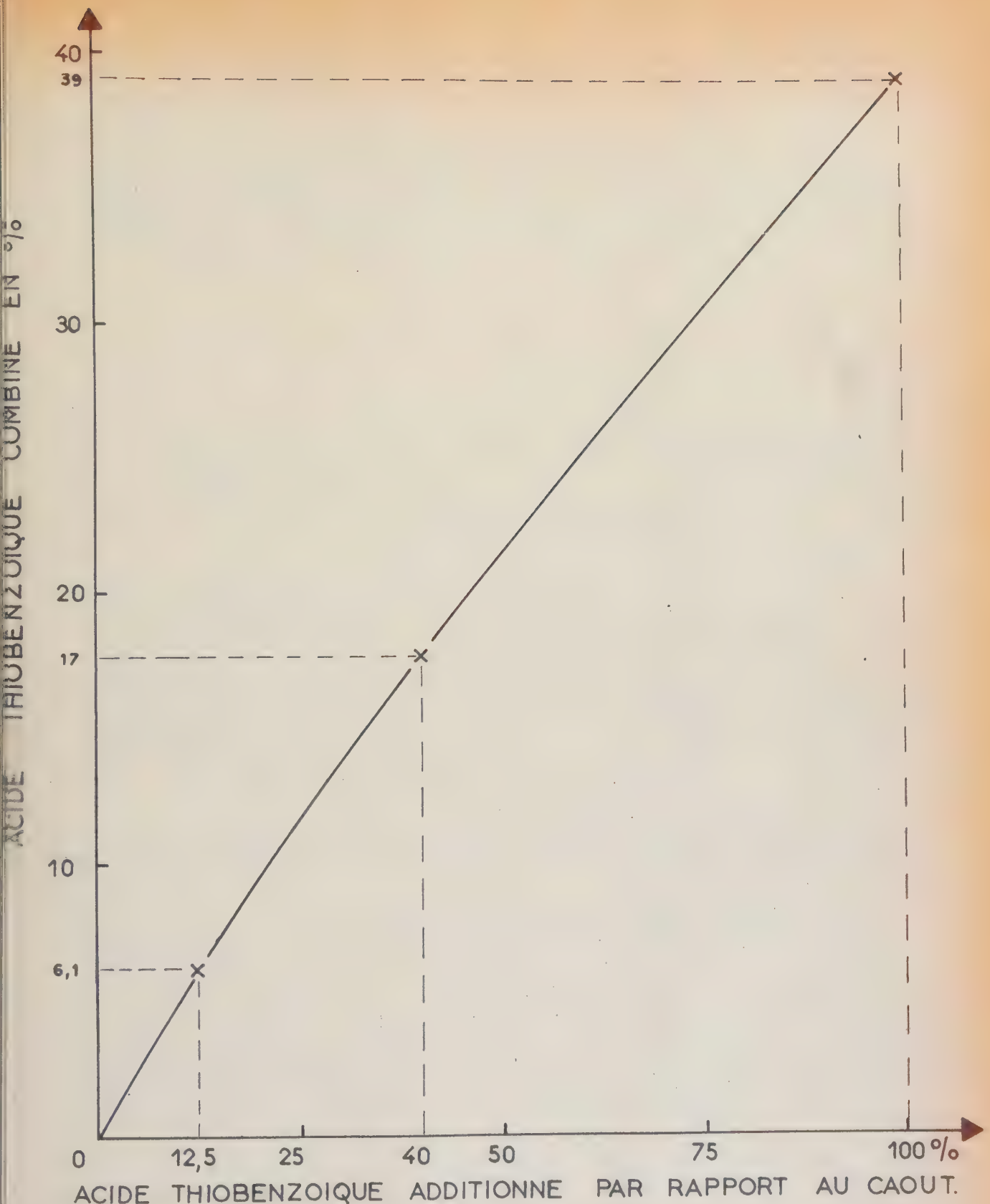


ACIDE THIOBENZOIQUE



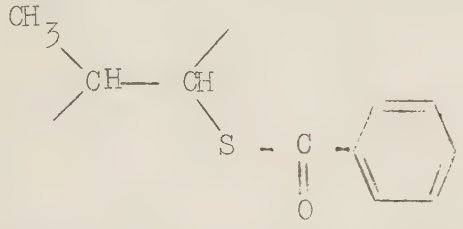
CAOUTCHOUC MODIFIÉ ACIDE THIOBENZOIQUE





IG. 3 REACTION CAOUTCHOUC ACIDE THIOBENZOIQUE

On constate la présence de groupements - C(=O) - S - et du noyau benzénique monosubstitué. La bande à 12 μ a disparu ainsi que la liaison S - H à 3,9 μ . On peut donc conclure à la présence de groupements thioesters de ce type.



3. Etude de l'acide thioglycolique et du thioglycolate d'hydrazine

- Fixation de l'acide thioglycolique

Après réaction et purification, les caoutchoucs obtenus présentent un aspect légèrement dégradé et collant. De teinte jaune foncée et ayant l'odeur caractéristique de l'acide thioglycolique, ils sont difficilement solubles dans le benzène et le toluène. Les taux de soufre combiné obtenus sont de 2,1 % en moyenne, ce qui correspond à un pourcentage de réactif combiné de 6 %, soit 4,7 molécules pour 100 groupes isopréniques. Ce résultat correspond à ceux indiqués par Holmberg (20).

- Etude du thioglycolate d'hydrazine

Ayant étudié l'acide thioglycolique, nous avons considéré qu'il serait possible de synthétiser une amide de cet acide et, par ce moyen, de fixer un composé mercapto aminé.

On a donc cherché à préparer à cet effet le thioglycolate d'hydrazine, substance stable assez facile à synthétiser.

Synthèse

Principe réactionnel

$$HSCH_2-C(=O)-OC_2H_5 + H_2N-NH_2 \longrightarrow HS-CH_2-C(=O)-NH-NH_2 + C_2H_5OH$$

Mode opératoire

Dans un ballon réactionnel 12 g d'hydrazine hydratée sont additionnés à une solution de 30 g de thioglycolate d'éthyle dans 100 cm3 de méthanol. Le solvant est ensuite éliminé par distillation. On obtient après séchage au dessicateur un produit cristallisé très hygroscopique.

Bien soluble dans l'eau et l'alcool
Soluble dans l'acétone.

Résultats analytiques

Théorie % :	C	22,69	Trouvé % :	C	22,87
	H	5,66		H	5,82
	N	26,4		N	27,14

Essais de fixation

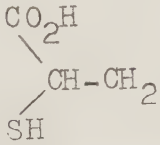
Les réactions de ce composé avec le caoutchouc naturel ont été effectuées dans les conditions précédemment décrites. L'élastomère était ensuite extrait 48 h à l'eau pour éliminer le réactif libre soluble dans l'eau. Le taux de fixation était calculé en fonction des dosages de soufre et d'azote dont les pourcentages sont dans le même ordre de grandeur. Ces taux étaient de 1,1 % pour le soufre et de 0,89 % pour l'azote. Ces résultats ont été reproduits dans 3 réactions similaires et en prenant compte des marges d'erreurs des méthodes analytiques, on peut considérer les résultats comme reproductibles. Ces taux correspondent à un taux de 3,4 % de thioglycolate d'hydrazine combiné.

Ces taux correspondent à 2,2 molécules de thioglycolate d'hydrazine combiné pour 100 groupements isopréniques. La β mercapto éthylamine ayant un taux de fixation de 9 molécules pour 100 groupements isopréniques, le thioglycolate d'hydrazine semble beaucoup moins réactif que la β mercapto éthylamine. Cette fixation n'a pu être confirmé par spectrographie, le taux de réactif combiné étant peu élevé et le caoutchouc obtenu étant pratiquement insoluble.

4. Etude de fixation de l'acide thiomalique

Cet acide mercaptan a été étudié pour connaître l'effet de la présence d'une seconde fonction acide dans la structure. Après réaction dans les conditions déjà citées et purification par lavage et extraction de 48 h à l'éthanol, les dosages de soufre nous ont donnés des résultats pratiquement nuls. Cette combinaison nulle confirme celle de l'acide thioglycolique où la fonction acide, par comparaison avec la fixation de l'éthyl mercaptan, semblait déjà diminuer la réactivité de la fonction thiol.

Tableau récapitulatif

Noms des substances	Structures	Taux de fixation en %	$n = \frac{\text{molécules de réactif}}{\text{groupes isopréniques}} \times 100$
Acide thioacétique	$CH_3-CO-SH$	9,5	9
Acide thiobenzoïque		39	31
Acide thioglycolique	$HS-CH_2-CO_2H$	6	4,7
Thioglycolate d'hydrazine	$HS-CH_2-CO-NH-NH_2$	3,4	2,2
Acide thiomalique		nul	

5. Conclusion

D'après ce tableau, on peut constater que l'acide thiobenzoïque est plus réactif que l'acide thioacétique. Ceci est certainement dû à la présence du noyau benzénique qui renforce l'effet favorable du C = O . En comparant la fixation du thiophénol et de l'acide thiobenzoïque, il apparaît que le thioacide est plus réactif que le thiol correspondant. Ceci confirme les résultats de Ritter et de Cunneen. Le taux de fixation de l'acide thioglycolique nous montre que, si le groupement carbonyle est séparé de la fonction thiol par un carbone aliphatique, son effet est affaibli. Il peut être même inhibé comme dans le cas de l'acide thiomalique où la présence de deux fonctions acides rendent la réactivité nulle, il est vrai qu'ici l'encombrement stérique de la molécule est assez important et l'on sait que, dans ce cas, la réactivité diminue.

CHAPITRE II

EXAMEN DE QUELQUES PROPRIETES PHYSIQUES DE CAOUTCHOUCS THIOLS

Parmi les caoutchoucs modifiés que nous avons préparés, celui à la β mercapto éthylamine obtenu avec un rendement relativement satisfaisant nous a paru intéressant. Aussi avons nous cherché à connaître quelques une de ses propriétés physiques et à les comparer avec un témoin non modifié et un caoutchouc à l'acide thiobenzoïque. Ce dernier, en effet, avait donné de bons résultats aux différents auteurs qui l'ont étudié.

Le caoutchouc à la β mercapto éthylamine étant une substance nouvelle, nous avons également voulu voir si il possédait cette remarquable propriété de résistance à la cristallisation mise en évidence par Ritter (74) et Cunneen (21) à propos du caoutchouc modifié à l'acide thiol benzoïque.

Nous allons donc comparer les principales propriétés technologiques de ces élastomères ainsi que leur gonflement dans les solvants et examiner leur résistance à la cristallisation.

1. Etude technologique

Le caoutchouc témoin a été traité dans les conditions identiques à celles utilisées pour les réactions de modification. Il a été laissé pendant 48 h sous ultraviolet en présence d'hydroperoxyde de paramenthane, précipité de sa solution benzénique, redissous et reprécipité. L'élastomère utilisé, modifié par la β mercapto éthylamine a été préparé comme il est indiqué dans les essais réactionnels. Le taux de réactif fixé est de 9,6 %, soit 9,2 molécules pour 100 groupes isoprèniques. Le caoutchouc à l'acide thiobenzoïque a été obtenu dans des conditions similaires. Le pourcentage de réactif fixé est de 17,7 % soit 10 molécules d'acide thiobenzoïque pour 100 groupes isoprèniques. Les deux caoutchoucs aux thiols sont donc sensiblement au même taux de modification.

Les trois élastomères ont été vulcanisés à 143° pendant 30 mn avec la même formule de vulcanisation (tableau V).

Tableau V

Formule de mélange

Caoutchouc	100
ZnO	5
Acide stéarique	1
Mercaptobenzothiazol	1
Diphényl guanidine	0,5
Soufre	3
Phényl-β-naphtylamine	1

Les propriétés mécaniques obtenues sont résumées dans le tableau VI.

Tableau VI

Propriétés mécaniques des caoutchoucs modifiés et du témoin.

Caoutchouc	Témoin	Caoutchouc modifié par la β mercapto éthylamine	Caoutchouc modifié par l'acide thiobenzoïque
Dureté - degré Shore	44	53	35
Module à 200 % en kg/cm2	14	11	
Module à 300 % en kg/cm2	30	32	6,5
Module à 500 % en kg/cm2	59		13
Résistance à la rupture en kg/cm2	233	45	84
Allongement %	650	360	720

Les résultats technologiques obtenus pour le caoutchouc à l'acide thiobenzoïque sont comparables à ceux trouvés par Ritter (24) pour un taux de modification identique.

D'après le tableau VI on peut constater que du point de vue technologique, les deux caoutchoucs modifiés sont assez différents.

Le caoutchouc à l'acide thiobenzoïque semble avoir subi une dégradation assez poussée car sa dureté et ses modules sont inférieurs à ceux du témoin et son allongement % un peu plus élevé. L'élastomère à la β mercapto éthylamine possède, par contre, une dureté plus élevée liée à un allongement plus faible.

On peut considérer, d'après ces résultats, que les caoutchoucs sont assez profondément modifiés. Cette modification est différente pour les deux réactifs et on peut se demander si la présence de la fonction amine de la β mercapto éthylamine n'en est pas responsable.

2. Etude de résistance au gonflement

Quelques essais de gonflement ont été effectués à 25°C et pendant 48 h. Les résultats exprimés en volume % de caoutchouc sont résumés dans le tableau VII.

Tableau VII

Gonflement dans les solvants des caoutchoucs modifiés et du témoin

Solvants	Témoin	Caoutchouc à la cystéamine	Caoutchouc modifié par l'acide thiobenzoïque
Benzène	350 %	300 %	650 %
Essence A	300 %	365 %	310 %
Méthyl éthylcétone	155 %	200 %	165 %
Tétrachlorure de carbone	400 %	130 %	410 %

On constate que le gonflement du caoutchouc à l'acide thiobenzoïque est toujours plus élevé que celui du témoin ; dans le benzène et le tétrachlorure de carbone, il est presque le double. Au contraire, l'élastomère modifié par la β mercapto éthylamine a un gonflement à peu près égal à celui du témoin et même légèrement inférieur dans le benzène. Ceci peut être expliqué par la présence de la fonction amine qui apporte au caoutchouc modifié une certaine incompatibilité avec ces solvants. Dans l'élastomère modifié par l'acide thiobenzoïque, la présence du noyau benzénique apporte au contraire une certaine affinité pour ces divers solvants.

3. Examen de la résistance à la cristallisation

La résistance à la cristallisation étant la propriété la plus remarquable des caoutchoucs à l'acide thiobenzoïque, il était intéressant d'examiner si la modification du caoutchouc naturel par la β mercapto éthylamine apportait un effet similaire.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour évaluer la cristallisation d'un élastomère (27) :

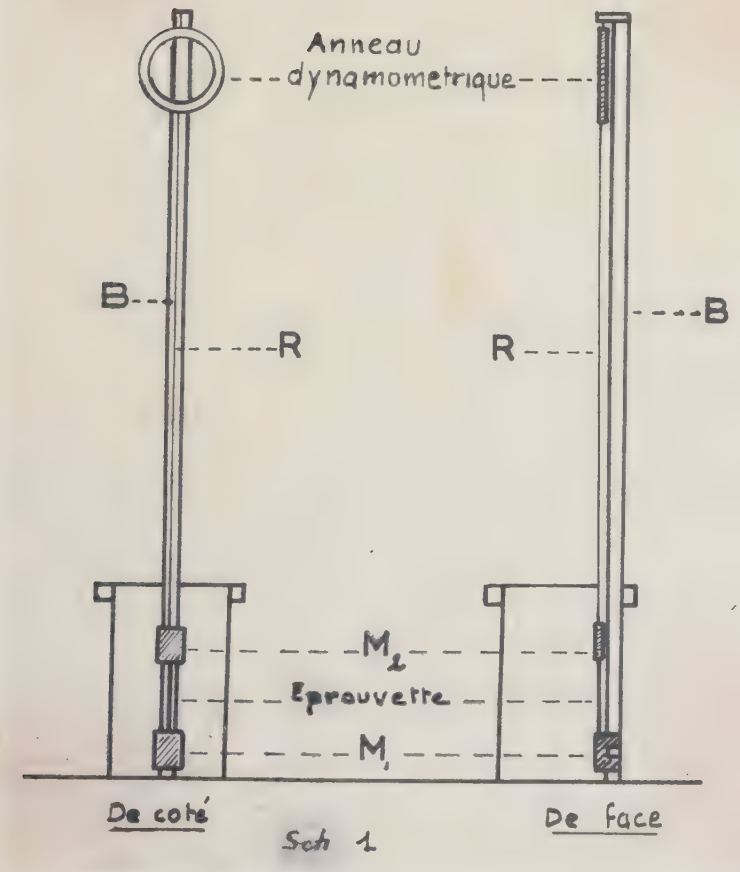
- les rayons X, méthode la plus directe, nécessite un appareillage spécial que nous n'avions pas à notre disposition,
- la dilatométrie, puisque la cristallisation s'accompagne d'une diminution du volume du caoutchouc,
- la relaxation de contrainte d'éprouvettes étirées.

Les travaux de Gent (27) ont montré que ces deux dernières méthodes constituaient indirectement une mesure du degré de cristallinité. Nous avons choisi la relaxation de contrainte, l'appareillage nécessaire pouvant être aisément réalisé.

Selon Gent, la vitesse de cristallisation du caoutchouc étiré étant maximum à -26°C, nous avons adopté cette température pour les essais de relaxation. De même, l'allongement de mesure a été fixé à 200 %, car la diminution de tension est plus rapide à cette extension. Enfin, comme le système de vulcanisation influence également la vitesse de cristallisation, le témoin et les caoutchoucs modifiés ont été vulcanisés avec la même formule (tableau V).

Appareillage et mode opératoire

L'appareil est représenté par le schéma 1. L'éprouvette est une bande de caoutchouc de 2 x 2 mm de section et de 40 mm de longueur, raccordée à deux têtes carrées serrées dans les mâchoires M_1 et M_2. La mâchoire inférieure M_1 est solidaire d'une barre verticale B ; la mâchoire supérieure M_2 est reliée par l'intermédiaire d'un ruban métallique R à un anneau dynamométrique à jauges de contrainte, lui-même fixé rigidement à la barre B. Un pont à lecture directe permet de suivre, après étalonnage, les variations de force de tension de l'éprouvette en fonction du temps.



Sch 1

L'éprouvette est fixée aux deux mâchoires, puis est allongée à 200 %. Ensuite, elle est plongée dans une enceinte dont la température est maintenu à -26°C. Les mesures de force, au cours du temps, ne sont commencées qu'au bout de dix minutes afin que la température du caoutchouc se stabilise.

Résultats

La diminution relative f/fo de la force f à l'instant t par rapport à la force initiale fo, est montrée dans les tableaux VIII, IX et X et la figure 4 pour les trois vulcanisats examinés.

Tableau VIII

Diminution de la force relative f/fo au cours du temps du caoutchouc témoin étiré à 200 % à -26°C

Temps en minutes	f/fo	Temps en minutes	f/fo
0	1	80	0,911
5	0,988	100	0,9
10	0,965	110	0,9
15	0,965	120	0,888
20	0,965	135	0,877
25	0,955	150	0,877
30	0,955	165	0,866
35	0,944	180	0,866
40	0,944	210	0,855
45	0,933	240	0,844
50	0,933	270	0,844
55	0,922	300	0,833
60	0,922	1140	0,70
70	0,922	8340	0,512

Tableau IX

Diminution de la force relative f/fo au cours du temps du caoutchouc modifié par l'acide benzoïque étiré à 200 % à -26°C

Temps en minutes	f/fo	Temps en minutes	f/fo
0	1	180	0,97
5	1	210	0,955
10	0,985	240	0,955
20	0,985	270	0,955
40	0,985	300	0,955
60	0,97	1140	0,897
90	0,97	1740	0,897
100	0,97	2580	0,8 7
120	0,97	6060	0,725
150	0,97	6900	0,72

Tableau X

Diminution de la force relative f/fo au cours du temps du caoutchouc modifié par la β mercapto éthylamine étiré à 200 % à -26°C

Temps en minutes	f/fo	Temps en minutes	f/fo
0	1	405	0,915
10	0,985	435	0,915
15	0,985	465	0,915
45	0,97	1300	0,8
60	0,97	1820	0,77
75	0,957	2740	0,74
150	0,957	4330	0,69
165	0,957	4690	0,676
180	0,945	5620	0,65
240	0,929	9940	0,58

Les courbes de la figure 4 montrent que la relaxation du caoutchouc à la β mercapto éthylamine est plus lente que pour le témoin, mais plus rapide que celle de l'élastomère modifié par l'acide thiobenzoïque. Par exemple, pour atteindre une valeur de f/fo égale à 0,70, le témoin nécessite 16 h de séjour à -26°, le caoutchouc à l'acide thiobenzoïque doit être laissé 150 h, soit 6 jours, et l'élastomère modifié à la β mercapto éthylamine 85 h, soit environ 3 jours et demi.

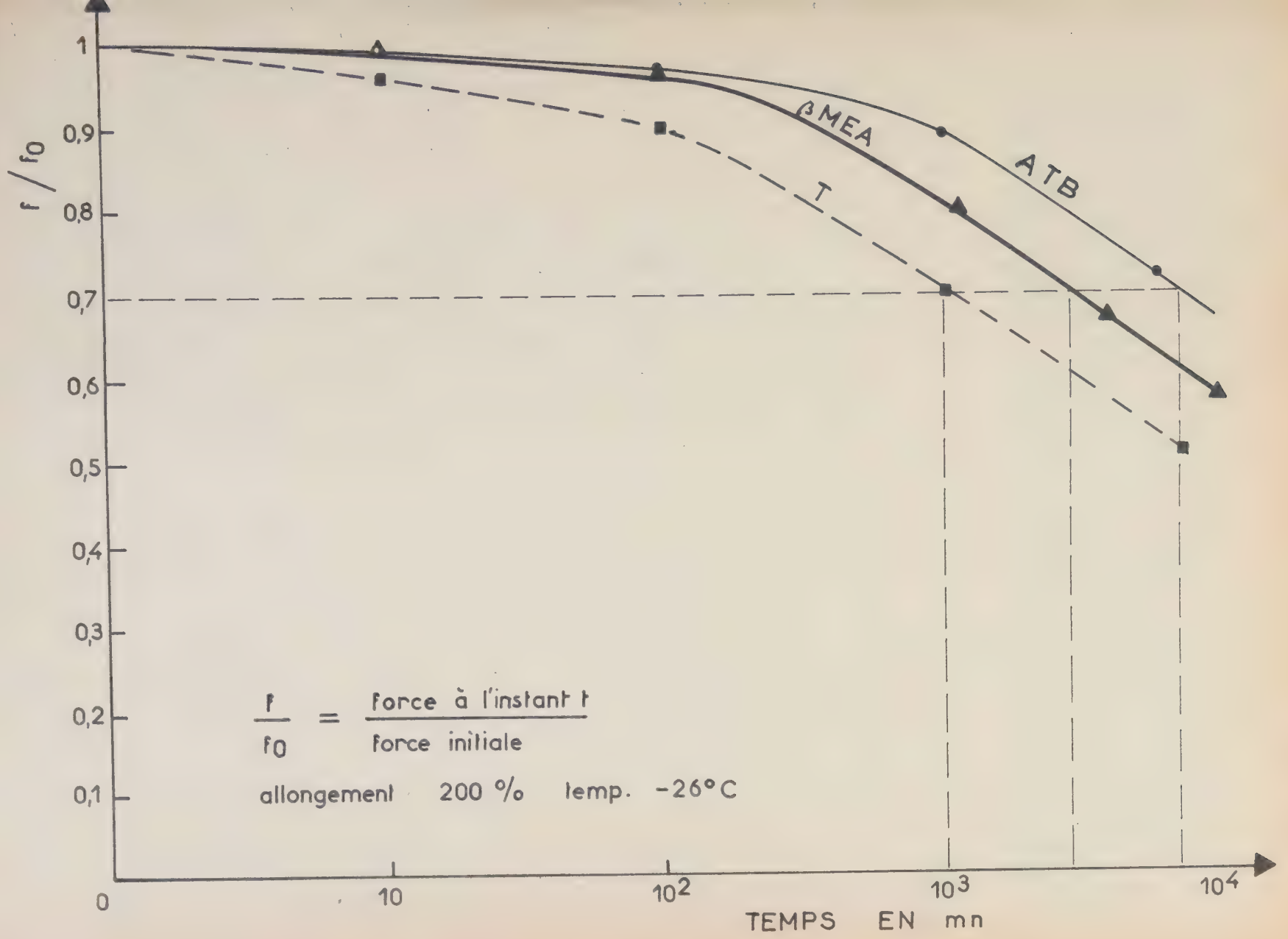


FIG. 4 DIMINUTION DE LA FORCE DE TENSION

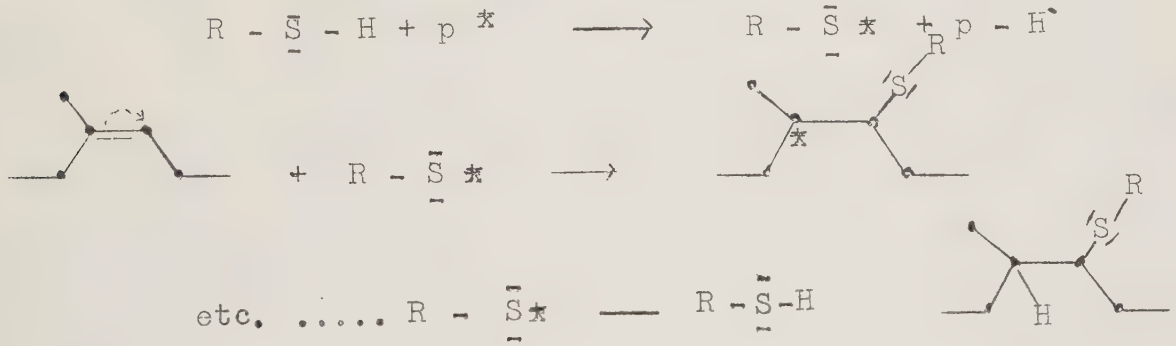
D'après l'étude de Gent (27), on peut en déduire que la vitesse de cristallisation du caoutchouc à l'acide thiobenzoïque est 9,6 fois plus lente que celle du témoin ; par contre, celle du caoutchouc modifié par la β mercapto éthylamine n'est réduite que par un facteur 5,3. Ainsi, observe-t-on une réduction notable de la vitesse de cristallisation du caoutchouc naturel par fixation de l'acide thiobenzoïque, comme l'avait déjà montré Ritter (24). En outre, on constate que la β mercapto éthylamine agit effectivement dans le même sens, mais d'une façon un peu moins intense.

ANALYSE DES RESULTATS

Après ces essais, nous pouvons constater une certaine variation dans le degré de réactivité des substances soufrées sur le caoutchouc naturel. On peut concevoir que leur structure moléculaire joue un rôle non négligeable. Aussi allons-nous examiner les résultats obtenus et tâcher d'en dégager les principales lignes à la lumière des connaissances actuelles.

Tout d'abord, il faut considérer que nous sommes en présence d'une réaction radicalaire. En présence de promoteur, les fonctions thiols réagissent ordinairement de cette façon. Nous avons vu que les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant les peroxydes, en particulier l'hydroperoxyde de para menthane, comme agent initiateur et que la réaction s'effectuait selon l'effet Kharasch.

Il est bien connu qu'en présence de peroxyde, les mercaptans se fixent aux doubles liaisons d'une façon contraire à la règle de Markownikoff. Le radical soufré se porte sur le point le moins substitué qui, pour le polyisoprène, possède la densité électronique la plus forte. Mathieu et Allais (28) proposent d'ailleurs un mécanisme que nous pouvons appliquer au caoutchouc.

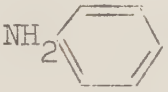


On peut donc concevoir, devant un tel schéma, que la stabilité de la liaison S-H jouera un rôle important sur la réactivité du composé. Elle sera d'ailleurs plus ou moins influencée par la nature du groupe R.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau XI.

Tableau XI

Tableau général des substances étudiées

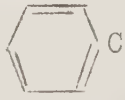
Noms des substances	Structures	Taux de fixation en %	$n = \frac{\text{molécules de réactif}}{\text{groupes isopréniques}} \times 100$
Bmercapto éthylamine	$NH_2-CH_2-CH_2-SH$	9,6	9,2
éthyl mercaptan	$CH_3 - CH_2 - SH$	9	10
chlorhydrate de Bmercapto éthylamine	$HCl, NH_2-CH_2-CH_2-SH$	2	1,2
thioglycérol	$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2-SH$	2,6	1,6
p amino benzène thiol		nul	nul
thiophénol		2,4	1,5
benzyl mercaptan		2,2	1,2
acide thioacétique	$CH_3-CO-SH$	9,5	9
cide thiobenzoïque		39	31
acide thioglycolique	$HS-CH_2-CO_2H$	6	4,7
thioglycolate d'hydrazine	$NH_2-NH-CO-CH_2-SH$	3,4	2,2
acide thiomalique	$CO_2H-CH_2-CH(SH)-CO_2H$	nul	nul

On constate que l'introduction d'un groupe aminé dans la molécule du mercaptan semble avoir pour conséquence une légère diminution des taux de fixation. En effet, si l'on considère les différents pourcentages obtenus entre l'éthyl mercaptan et la β mercapto éthylamine, le thiophénol et le para amine benzène thiol, l'acide thioglycolique et le thioglycolate d'hydrazine, il semble, malgré les faibles différences enregistrées, qu'il y a une légère diminution de la réactivité dans tous les cas où il existe une fonction amine dans la molécule. On sait que du point de vue électronique les groupes thiols et amines sont du même signe, aussi les effets s'opposent. Ceci se traduit par une augmentation de la stabilité de la liaison - $\bar{\underset{-}{S}}$ - H.

Les thioacides ont un comportement assez différent. Le groupe carbonyle favorise le départ de l'hydrogène entraînant une exaltation de l'acidité. Voici quelques données citées dans la littérature (tableau XII).

Tableau XII

PKa de quelques thiols

Substances	PKa	Substances	PKa
$CH_3 - \overset{O}{\overset{\|\|}{C}} - S - H$	3,3	$H - \bar{\underset{-}{S}} - H$	7
	8	$C_2H_5 - \bar{\underset{-}{S}} - H$	12
	4,9		4,2

On remarquera une diminution considérable du PKa dans le cas de l'acide thioacétique comparé à l'hydrogène sulfuré. Le noyau aromatique a un effet semblable, comme il est montré dans les deux autres exemples. L'acide thiobenzoïque doit donc être plus acide que l'acide thioacétique. On conçoit donc que ces réactifs puissent, en réaction radicalaire, conduire à la formation de radicaux plus stables, donc favorables à une combinaison assez poussée. Nous constatons, en effet, à la lecture du tableau XI que ces deux thioacides sont actifs et que l'acide thiobenzoïque donne les meilleurs rendements.

Lorsque le groupe carbonyle est séparé du groupe thiol par un carbone aliphatique, l'effet de résonance disparaît et les taux de fixation diminuent fortement, c'est le cas des acides thioglycolique et thiomalique.

Cependant, si l'on considère le tableau précédent, le thiophénol devrait être plus réactif que l'éthyl mercaptan. Or, on constate au contraire une diminution du taux de fixation, que l'on pourrait attribuer à l'encombrement moléculaire. Ce fait est signalé par différents auteurs (6). Ils ont montré que dans la série aliphatique par exemple, le degré de réactivité des mercaptans diminuait avec l'augmentation du poids moléculaire. Aussi peut-on donner l'ordre de réactivité suivante :

méthylmercaptan $>$ éthylmercaptan $>$ propylmercaptan etc...

En général, nos résultats expérimentaux s'accordent donc assez bien avec les conclusions des auteurs précédents.

C O N C L U S I O N

En général, la modification du caoutchouc naturel par différents réactifs s'accompagne de réactions secondaires incontrôlables : scissions, réticulations et isomérisations diverses. Il nous est apparu que les thiols devaient permettre de modifier cet élastomère sans détériorer sa structure. En effet, ces composés possèdent l'avantage de se fixer au polyisoprène naturel dans des conditions assez douces. Le mode de fixation est connu et l'on peut prévoir les points réactifs susceptibles d'être touchés. De plus, si l'on utilise des mercaptans renfermant dans leur molécule d'autres fonctions actives, on peut concevoir que leur fixation permettra d'obtenir des caoutchoucs doués de réactivités particulières. On voit donc tout l'intérêt que ces substances présentent.

L'étude bibliographique et nos essais d'orientation ont rapidement montré que la réactivité des thiols variait d'une façon sensible avec leur structure. Cunneen et Pierson avaient observé que cette réactivité diminuait lorsque l'encombrement de leur molécule augmentait. Nous avons pu faire les mêmes constatations en opérant avec des mercaptans d'encombrements variables et montrer, de plus, que les différentes fonctions chimiques, voisines du groupement SH, jouaient un rôle important sur l'activité de ce dernier. En série aromatique, particulièrement, le groupe amine paraît diminuer la réactivité du SH et le groupe carbonyle apporte, au contraire, un effet inverse. Les difficultés rencontrées pour synthétiser quelques réactifs et l'instabilité de certains autres ont limité la liste des substances étudiées. Les thioacides s'étant révélés très réactifs, on avait considéré que des thioacides aminés, comme la thio β alanine et la thioglycine, seraient susceptibles de se fixer sur le caoutchouc naturel avec des rendements importants. Mais ces composés se sont montrés très difficiles à synthétiser et nous n'avons obtenu que les disulfures correspondants.

Plusieurs caoutchoucs modifiés ont été préparés en vue d'une étude des propriétés. Parmi ces élastomères, certains ont déjà été signalés dans des travaux antérieurs : les caoutchoucs à l'éthylmercaptan (Posner, Cunneen, Pierson), au benzyl mercaptan (Posner), au thiophénol (Cunneen), à l'acide thioglycolique (Holmberg, Cunneen), aux acides thioacétique et thiobenzoïque (Cunneen, Ritter). En revanche, les produits de réaction du polyisoprène naturel avec la β mercaptoéthylamine, le chlorhydrate de β mercaptoéthylamine, le thioglycérol et la mercaptoéthylphénylamine ont été préparés pour la première fois.

On a constaté parmi ces nouveaux composés que la βmercaptoéthylamine possède la réactivité la plus intéressante. Nous--sommes, en effet, en présence du plus simple amino mercaptan aliphatique synthétisable dont l'encombrement moléculaire est limité.

Il nous a été difficile de procéder à un examen des propriétés chimiques des produits obtenus, car ceux-ci, pour la plupart, sont insolubles, ce qui ne permet pas d'effectuer des réactions caractéristiques en milieu homogène.

Le caoutchouc modifié à la β mercaptoéthylamine présente un ensemble de propriétés technologiques intéressantes qui le rapproche du polyisoprène modifié à l'acide thiobenzoïque dont Cunneen et Ritter ont montré l'intérêt. La β mercaptoéthylamine, comme l'acide thiobenzoïque, confère au caoutchouc modifié une certaine résistance au froid. Si cette résistance est un peu moins élevée dans le cas de cet aminomercaptan, par contre on constate un ensemble de propriétés mécaniques généralement supérieures et un meilleur comportement de ce caoutchouc vis-à-vis du benzène et des solvants chlorés.

A N N E X E

1. Purification des caoutchoucs modifiés

Pour éliminer totalement le réactif se trouvant à l'état libre dans le caoutchouc après réaction, nous avons utilisé la méthode suivante.

Le caoutchouc est tout d'abord précipité de sa solution benzénique par de l'acétone ou de l'éthanol, selon la solubilité du réactif. Ensuite, le produit est redissous ou mis à gonfler dans le benzène et reprécipité une seconde fois par le non-solvant. Cette manipulation répétée 3 fois permet d'éliminer la majeure partie de la substance se trouvant à l'état libre. On effectue ensuite, sur le produit ainsi traité, une extraction de 48 heures par un solvant du réactif (non-solvant du caoutchouc), de façon à éliminer les dernières traces de mercaptan non combiné.

Nous avons constaté que cette extraction permet d'obtenir un caoutchouc ne contenant plus de réactif libre. Ceci est confirmé par les résultats analytiques effectués sur des échantillons de l'élastomère obtenus après des durées d'extraction variant de 4 à 96 heures. La courbe 5 montre, par exemple, la variation du taux de soufre dans le caoutchouc modifié par la β mercaptoéthylamine en fonction du temps d'extraction. On constate qu'une extraction de 48 heures est suffisante pour éliminer totalement le mercaptan non-combiné.

2. Déterminations analytiques

Les éléments C, H, ainsi que les cendres sont obtenus par semi-microcombustion. L'oxygène contenu dans les produits ne peut être déterminé directement par cette méthode, le dosage n'étant pas réalisable en présence de petites quantités de soufre. Les quantités de soufre et d'azote contenues dans les produits sont déterminées respectivement par les méthodes de Zimmermann et de Kjeldahl.

a) Dosage du soufre par la méthode de Zimmermann

Cette méthode permet d'obtenir des résultats avec une précision de 0,15 %. La substance à analyser est attaquée à chaud par du potassium métal. Il se forme du sulfure de potassium. Par action d'HCl, on libère de l'hydrogène sulfuré

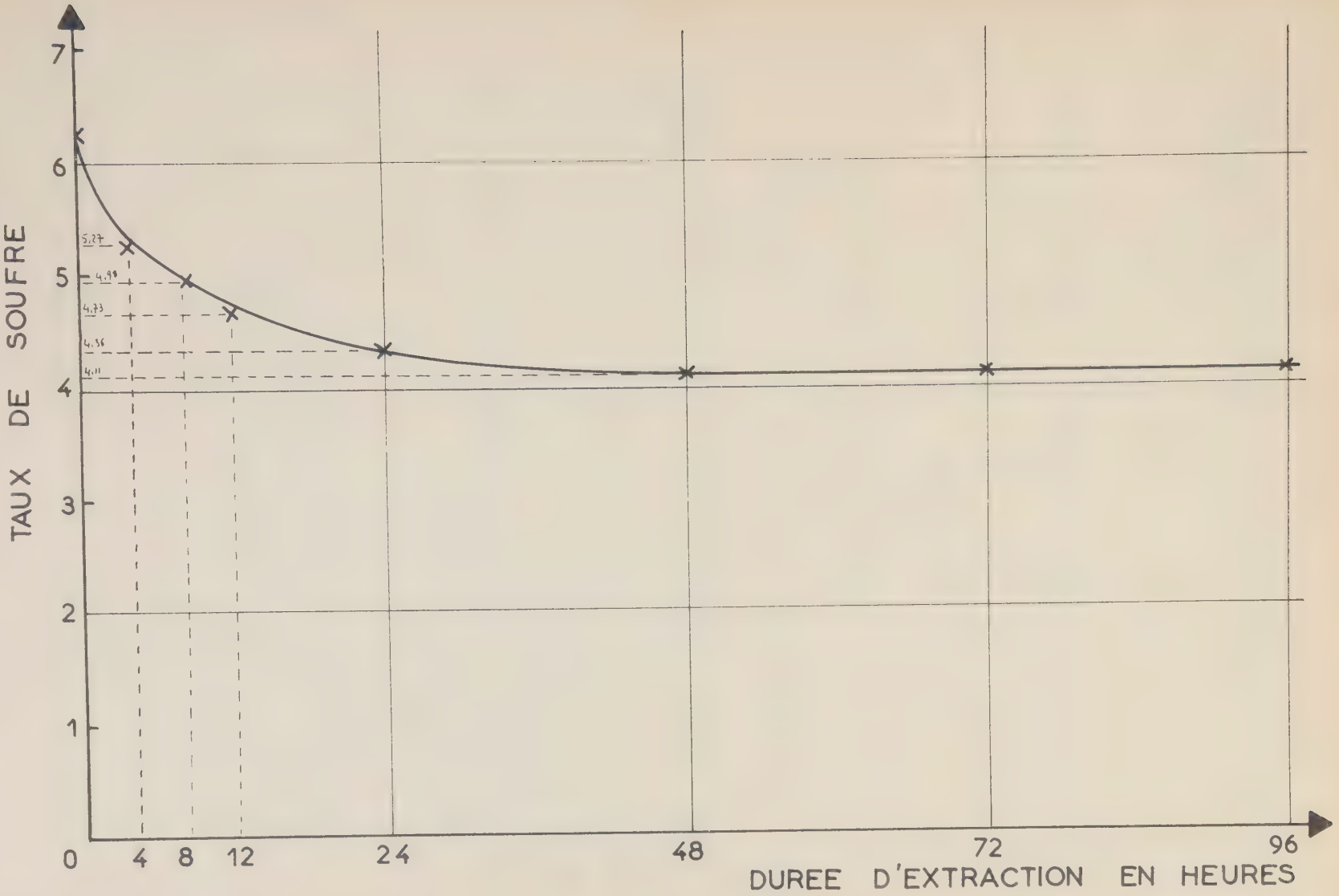


FIG. 5 EXTRACTION DU CAOUTCHOUC A LA CYSTEAMINE -

que l'on recueille dans de l'acétate de cadmium. La suspension de sulfure de cadmium est immédiatement introduite dans une solution Iodure-Iodate. En présence d'HCl dilué, on a la réaction :

$$Cd\ S + I_2 \longrightarrow Cd\ I_2 + S$$

L'iode en excès est dosé par du thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon.

Le taux de soufre est calculé d'après la formule :

$$S\ \% = \frac{V \times 32,06}{P} \times 100$$

V : volume d'IO_3K consommé

P : poids de l'échantillon.

b) Dosage de l'azote par la microméthode de Kjeldahl

La substance pesée (2 à 4 mg) est maintenue à ébullition avec 1cm3 de H_2SO_4 concentré et 40 mg de catalyseur. Ce dernier est composé de 88,7 % de SO_4H_2, de 8,5 % de SO_4Mg et de 2,9 % de sélénium pur. La matière est minéralisée et l'azote passe à l'état de $SO_4(NH_4)_2$. La solution est alcalinisée, l'ammoniaque déplacé est entraîné par la vapeur d'eau et dosé par du H_2SO_4 n/100. Les résultats sont reproductibles et la précision de la méthode est de ± 0,2 %. Le taux d'azote est calculé d'après la formule :

$$N\ \% = \frac{V \times N \times 14}{10 \times P}$$

V : nombre de cm3 de H_2SO_4 consommé

N : titre de la solution de H_2SO_4

P : poids de l'échantillon.

3. Détermination du taux de fixation n

On définit une valeur n = nombre de molécules de réactif fixées sur une fraction de chaîne de 100 unités isopréniques C_5H_8. Ce nombre n est donné par la formule :

$$n = \frac{68\ a}{M\ (100-a)} \times 100$$

Soit α % le taux de l'élément caractéristique. Ce pourcentage correspond au taux trouvé dans le caoutchouc modifié, compte tenu de la teneur d'un témoin traité dans les mêmes conditions, donc :

$$a\ \% = \alpha\ \% \times \frac{M}{M_1}$$

M : masse moléculaire du réactif

M_1 : masse moléculaire de l'élément analysé

68 : masse moléculaire du motif isoprénique

a% : taux de réactif fixé.

4. Analyses spectrographiques

Le caoutchouc naturel possède, dans l'infrarouge, un spectre d'absorption qui comporte une raie à 6 μ correspondant à la double liaison carbone-carbone et une autre raie caractéristique de la configuration cis à 12 μ. La chaîne hydrocarbure est caractérisée par des raies à 3,4 - 6,8 - 7,2 - 7,6 - 8 - 8,8 - 9,2 - 9,6 μ. En conséquence, la fixation des différents réactifs sur les doubles liaisons du caoutchouc peut être mise en évidence par disparition des raies à 6 et 12 μ. On constate parallèlement l'apparition de raies caractéristiques des fonctions amine et alcool et du noyau benzénique, respectivement à 3 μ, 2,7 - 3 μ et 6,3 μ.

B I B L I O G R A P H I E

(1) T. Posner, Ber. 38, 646 (1905)

(2) J.W. Ashworth et C.A. Burkhardt, J. Chem. Soc. 1791 (1928)

(3) J.W. Ashworth et C.A. Burkhardt, J. Chem. Soc. 2008 (1933)

(4) V.N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc. 60, 2731 (1938)
J. Am. Chem. Soc. 71, 71 (1939)

(5) O. Jones et E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 60, 2452 (1938)

(6) J.I. Cunneen, J. Chem. Soc. 36 (1947)

(7) F. Mayo et C. Walling, Chem. Review 27, 387 (1940)

(8) B. Holmberg, Ber. 65, 1349 (1932)
B. Holmberg, Rubber Chem. Techn. 6, 71 (1933)
E. Gunnar, G. Axberg et B. Holmberg, Ber. 66 B, 1193 (1933)

(9) H. Hoag et E. Eichwald, Rec. Trav. Chim. 58, 481 (1939)

(10) E. Reid et F. Mayo, Chem. and Ind. 57, 752 (1938)

(11) O. Jones et E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 60, 2453 (1938)

(12) B. Holmberg, Arkiv. Kem. Min. Geol. 23 B, n° 6 (1946)
B. Holmberg, Rubber Chem. Techn. 20, 978 (1947)

(13) I.M. Kolthoff et W.E. Harris, C.R. 64 June 24 (1943)
I.M. Kolthoff, R.T. Windland et C.W. Carr, C.R. 262 March 13 (1944)
I.M. Kolthoff et R.J. Stenberg, C.R. 928 December 11 (1946)

(14) C.S. Marvel et R.R. Chambers, J. Am. Chem. Soc. 70, 993 (1948

(15) G.E. Jerniuk, F.W. Barres et M.W. Swaney, J. Am. Chem. Soc. 70, 1804 (1948)

(16) R.M. Pierson, W.E. Gibbs, G.E. Meyer, F.J. Naples, W.M. Saltman, R.W. Schrock, L.W. Tewksbury et G.S. Trick, Rubber Plast. Age 38, 592-597, 599, 708-715, 717-721 (1957) ; Rubber World 136, 529-536, 695-701 (1957)

(17) B. Holmberg, Arkiv. Kem. Min. Geol. 12 B, n° 47 (1938)

(18) V.N. Ipatieff et B.S. Friedmann, J. Am. Chem. Soc. 61, 7 (1939)

(19) B. Sjöberg, Ber. 74, 64 (1941)

(20) B. Holmberg et E. Schjånberg, Arkiv. Kem. Min. Geol. 14 A, n° 7 (1940)

(21) J.I. Cunneen, J. Chem. Soc. 134 (1946)
J.I. Cunneen, (B.R.P.R.A.) Brit. Patent 599, 202 (Appl. 23.5.1945 - patented 8.3.1948)

(22) Imperial Chemical Industries, Ltd, Br. Anglais 580,514 (1946)

(23) W.J. Burke (du Pont de Nemours), U.S. Patent 2,419,943 (Appl. 22.9.1943 - patented 6.5.1947)

L.M. Richards (du Pont de Nemours), U.S. Patent 2,420,194 (Appl. 27.12.1943 - patented 6.5.1947)

W.J. Burke (du Pont de Nemours), U.S. Patent 2,416,434 (Appl. 14.1.1944 - patented 25.2.1947)

C.M. Langkammerer (du Pont de Nemours), U.S. Patent 2,402,560 (Appl. 30.12.1944 - patented 4.1.1946)

W.J. Burke (du Pont de Nemours), U.S. Patent 2,478,038 (Appl. 1.11.1944 - patented 2.8.1949)

W.J. Burke (du Pont de Nemours), U.S. Patent 2,418,497 (Appl. 1.3.1944 - patented 8.4.1947)

(24) F.J. Ritter, Rubber Stichting, Oostsingel 178, Communication n° 324 de Delft (1956)

(25) M.T. Bogert et E.S. Mills, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940)

(26) J.I.Cunneen et N.F. Watson, J. Polym. Sc. 38, 521 (1954)

(27) A.N. Gent, Trans. Far. Soc. 50, 521 (1954)

(28) J. Mathieu et A. Allais, Principe de synthèse organique (1957)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Méthodes de fractionnement des hauts polymères.

Vu et approuvé :
Paris, le 30 mai 1962,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE.